JOURNAL

DER

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 95.

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1917.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

[illegible]

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

145. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide;

von

Theodor Curtius.

(Schluß.) [1])

XIV. Hydrazid der Asparaginsäure und der p-Aminobenzoesäure.

[Bearbeitet von **Johannes Jansen.** [2])]

Asparaginsäure-monohydrazid,

$$\begin{matrix} CH(NH_2).CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix}$$ [3])

$$+ H_2O.$$

I. Darstellung aus Asparagin und Hydrazinhydrat.

Fein gepulvertes Asparagin wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat längere Zeit auf dem Wasserbade auf 80—85° erwärmt. Hierbei löst sich das Asparagin allmählich unter starker Ammoniakentwicklung auf.

---

[1]) Vgl. die früheren Mitteilungen, dies. Journ. [2] **94**, 273—382 (1916); **95**, 168—256 (1917).

[2]) Johannes Jansen, „Über das Hydrazid der Asparaginsäure und der p-Amidobenzoesäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck von J. Hörning.

[3]) Über die weiter mögliche, isomere Formel,

$$\begin{matrix} CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{matrix}$$

vgl. dies. Journ. [2] **94**, 294 (1916).

Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen, sich fettig anfühlenden Brei von Asparaginsäuremonohydrazid. Das Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, von etwa unverändert gebliebenem Asparagin abfiltriert und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Sollte sich dabei die Substanz ölig abscheiden, so wiederholt man die Operation, indem man nach längerem Stehen den Alkohol abgießt, den Rückstand wieder mit wenig Wasser aufnimmt und nochmals mit Alkohol ausfällt. Man erhält so ein weißes, feinkrystallinisches Pulver. Zuweilen scheidet sich aus den Mutterlaugen noch etwas Hydrazid in schönen, langen Nadeln ab. Die Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen unscharf gegen 174°.

Das Hydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser, von dem es die Hälfte bei 105° verliert. Bei weiterem Erhitzen bleibt das Gewicht bis 127° konstant und sinkt erst wieder, und zwar bedeutend, bei 132°, wobei jedoch unter starker Braunfärbung schon teilweise Zersetzung eintritt. Das Krystallwasser kann also nicht unmittelbar bestimmt werden.

0,1789 g gaben 0,1888 g CO_2 und 0,1033 g H_2O.
0,1355 g gaben 29,3 ccm N bei 14° und 760 mm.

Berechnet für $C_4H_9O_3N_3 + H_2O$ (165):		Gefunden:
C	29,09	28,78 %
H	6,67	6,42 „
N	25,45	25,44 „ .

Asparaginsäuremonohydrazid ist ungemein leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur, Fehlingsche Lösung erst bei längerem Erwärmen. Schon mit verdünnten Säuren und Alkalien wird es beim Kochen in Asparaginsäure und Hydrazin gespalten.

II. Darstellung aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester und Hydrazinhydrat.

Salzsaurer Asparaginsäuremonoäthylester[1]), mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (2 Mol.) übergossen, löst sich

[1]) Curtius u. Koch, Ber. 18, 1293 (1885); Curtius, dies. Journ. [2] 38, 472 (1888).

darin unter Wärmeentwicklung auf. Die Flüssigkeit erstarrt nach längerem Stehen zu einer breiigen, sehr hygroskopischen Krystallmasse, einem Gemenge von Diammoniumchlorid und salzsaurem Asparaginsäuremonohydrazid. Diese beiden Körper voneinander zu trennen, gelingt nicht, da beide nur in Wasser und zwar sehr leicht löslich sind. Das Gemisch wird darum in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Aus dem so entstehenden Niederschlag von Benzaldazin und der Benzalverbindung des Hydrazids läßt sich ersteres durch Schütteln mit Äther oder Chloroform ausziehen. Vgl. S. 330.

Ammoniumsalz. Löst man Asparaginsäuremonohydrazid in wäßrigem Ammoniak und dunstet die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator ein, so bleibt unverändertes Hydrazid zurück. Das Ammoniumsalz ist also nur in Lösung beständig.

Silbersalz. Fällt als weißer, käsiger Niederschlag aus, wenn man zu der wäßrigen Lösung des Hydrazids zuerst einige Tropfen Ammoniak und dann Silbernitratlösung zufügt. Bei der kleinsten Spur überschüssigen Ammoniaks zersetzt sich das Silbersalz augenblicklich unter Bildung eines prachtvollen Silberspiegels. Das trockene Salz hält sich, vor Licht geschützt, einige Tage unverändert. Die Verbindung ist jedoch kein einheitliches Produkt; die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung gaben wechselnde Zahlen und zwar immer einen bedeutend zu hohen Wert für Silber.

Dihydrochlorid. Man löst Asparaginsäuremonohydrazid in möglichst wenig Wasser, fügt Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzu und leitet unter guter Kühlung trockenes Salzsäuregas ein. Wenn sich die Lösung trübt, vermischt man mit einer reichlichen Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure, wobei das Hydrochlorid als weißes, krystallinisches Pulver ausfällt. Man saugt rasch ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und überaus hygroskopisch. An feuchter Luft verschmiert es fast augenblicklich.

0,2306 g gaben 0,2964 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_9O_3N_3$, 2HCl (220):	Gefunden:
Cl 32,27	31,80 %.

Benzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung von Asparaginsäuremonohydrazid mit der be-

rechneten Menge Benzaldehyd als flockiger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Der Körper löst sich nur in kochendem Wasser, wobei er sich jedoch zum Teil zersetzt. Die Analysen wurden darum mit Rohprodukt ausgeführt.

0,0567 g gaben 0,1165 g CO_2 und 0,0282 g H_2O.
0,1517 g gaben 22,2 ccm N bei 8° und 761 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (235):		Gefunden:
C	56,17	56,03 %
H	5,53	5,52 „
N	17,87	17,70 „ .

Die gleiche Verbindung wurde auch aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf salzsauren Asparaginsäuremonoäthylester nach S. 329 erhalten. Sie zeigte dieselben Eigenschaften; nur lag der Zersetzungspunkt etwas höher gegen 219—225°, während er bei der aus Asparagin dargestellten Substanz bei 215—220° gefunden wurde.

0,1974 g gaben 0,4057 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.
0,1457 g gaben 22,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (235):		Gefunden:
C	56,17	56,05 %
H	5,53	5,65 „
N	17,87	17,89 „ .

o-Oxybenzalverbindung. Entsteht analog aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd als voluminöser, etwas gelblich gefärbter Niederschlag. Die Kondensation erfordert längere Zeit. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 226°.

0,2842 g gaben 0,5469 g CO_2 und 0,1330 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_3$ (251):		Gefunden:
C	52,59	52,48 %
H	5,18	5,20 „ .

m-Nitrobenzalverbindung. Wird durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die gleiche Substanz wurde auch aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf salzsauren Asparaginsäuremonoäthylester erhalten; das so zunächst entstehende

Gemenge von m-Nitrobenzaldazin[1]) und der m-Nitrobenzalverbindung des Hydrazids wurde mit heißem Alkohol, worin ersteres unlöslich, voneinander getrennt. Beide Kondensationsprodukte waren etwas gelblich gefärbt, hatten denselben Schmp. (191°) und gaben auch bei der Analyse übereinstimmende Zahlen.

I. Aus Asparagin dargestellt.

0,0950 g gaben 17,2 ccm N bei 18° und 736 mm.

II. Aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester dargestellt.

0,1500 g gaben 26,4 ccm N bei 21° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5N_4$ (280):	Gefunden: I.	II.
N	20,00	20,24	20,06 %.

Acetessigesterverbindung. Schüttelt man eine wäßrige Lösung des Hydrazids mit Acetessigester, so erfolgt keine Einwirkung. Eine Lösung des festen Hydrazids in überschüssigem Acetessigester dagegen erstarrt nach kurzer Zeit gallertartig. Die Masse wird auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; mit Wasser spaltet er sich wieder in die Komponenten. Schmp. 168°.

0,2182 g gaben 31,6 ccm N bei 18° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_5N_3$ (259):	Gefunden:
N	16,21	16,30 %.

Asparaginsäuremonohydrazid und salpetrige Säure.

10 g Hydrazid wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure (2 Mol. HCl) versetzt und mit Äther überschichtet. Die Flüssigkeit wurde mit Eis gekühlt und unter Umschütteln eine Lösung von 8,3 g Natriumnitrit allmählich zugegeben, wobei stürmische Stickstoffentwicklung eintrat. In dem entweichenden Gase wurde auch Kohlensäure mittels Barytwasser nachgewiesen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther abgehoben und die wäßrige, braun gefärbte Schicht, die ziemlich stark nach Stickstoffwasserstoffsäure roch, noch mehrere Male mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung

[1]) Curtius u. Lublin, Ber. 33, 2462 (1900); Curtius u. Melsbach, dies. Journ. [2] 81, 528 (1910).

wurde dann, ohne sie vorher zu trocknen, mit Alkohol am Rückflußkühler längere Zeit zum lebhaften Sieden erhitzt; es war nur geringe Stickstoffentwicklung zu bemerken. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum hinterblieb ein brauner Sirup, aus dem sich bei längerem Stehen einzelne nadelförmige Kryställchen abschieden. Der Sirup wurde mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin[1]) versetzt. Die Mischung trübte sich sofort. Bei längerem Erwärmen auf 40—45° schieden sich bräunliche, spießige Nadeln ab. Die Menge dieses Phenylhydrazons — erwartet wurde das Phenylhydrazon des Halbaldehyds der Malonsäure[2]),

$$\begin{matrix} CH{:}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix},$$

— war jedoch so gering, daß eine nähere Charakterisierung leider unmöglich war.

Asparaginsäure-dihydrazid,

$$\begin{matrix} CH(NH_2).CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{matrix}$$

Salzsaurer Asparaginsäurediäthylester[3]) wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat (etwa gleiche Gewichtsteile) versetzt. Der Ester löst sich unter Erwärmen auf. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich Asparaginsäuredihydrazid als Krystallkuchen aus, während das gleichzeitig gebildete salzsaure Hydrazin in Lösung bleibt. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zur Reinigung wird es, wie das Monohydrazid, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Alkohol wieder abgeschieden. Das umgefällte Produkt ist meist etwas rosa gefärbt; diese Farbe verschwindet jedoch nach einiger Zeit. Es schmilzt unter Zersetzung bei 135°.

0,1856 g gaben 0,2023 g CO_2 und 0,1152 g H_2O.
0,0950 g gaben 35 ccm N bei 15° und 762 mm.

---

[1]) E. Fischer, Ber. 17, 573 (1884).
[2]) Vgl. dies. Journ. [2] 94, 294 (1916).
[3]) Curtius u. Koch, Ber. 18, 1293 (1885); Curtius, dies. Journ. [2] 38, 472 (1888).

Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5$ (161):		Gefunden:
C	29,81	29,73 %
H	6,83	6,89 „
N	43,48	43,26 „ .

Asparaginsäuredihydrazid ist etwas hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Das Hydrazid ist leicht verseifbar; so enthält seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure schon nach kurzem Stehen Hydrazinsalz.

Trihydrochlorid. Wird gleich dem Dihydrochlorid des Monohydrazids (S. 329) dargestellt und ist wie dieses überaus hygroskopisch. Das weiße, krystallinische Pulver zerfließt an feuchter Luft fast augenblicklich.

0,2104 g gaben 0,3334 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5$, 3 HCl (270,5):		Gefunden:
Cl	39,37	39,20 % .

Dibenzalverbindung. Schüttelt man die wäßrige Lösung des Dihydrazids mit Benzaldehyd, so bleibt dieselbe auch nach längerem Schütteln vollkommen klar. Säuert man aber mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt sofort die Dibenzalverbindung aus. Mit Essigsäure tritt keine Kondensation ein. Das Produkt ist nur in siedendem Wasser etwas löslich, wird aber dabei zum größten Teil zersetzt. Es schmilzt nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,1834 g gaben 33,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_5$ (337):		Gefunden:
N	20,77	21,00 % .

Di-m-nitrobenzalverbindung. Entsteht unmittelbar beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Dihydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd, falls die Lösungen ziemlich konzentriert waren. In verdünnter Lösung tritt auch hier die Kondensation erst auf Zusatz von Schwefelsäure ein. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol. Schmp. 188°.

0,1496 g gaben 29,2 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N_7$ (427):		Gefunden:
N	22,95	22,62 % .

Beim Versuche, Anisaldehyd mit dem Dihydrazid zu kondensieren, entstand erst nach Zusatz von ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure und sehr langem Schütteln ein Niederschlag, der aber nicht aus der erwarteten Anisaldehydverbindung bestand. Es hatte sich vielmehr Hydrazin abgespalten, und der erhaltene Körper, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbliche Nädelchen bildete, war Anisaldazin.[1])

0,0759 g gaben 7 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268):	Gefunden:
N 10,45	10,52 %.

Asparaginsäuredihydrazid und salpetrige Säure. [Bildung von Aminoacetaldehyd.[2])]

Das Dihydrazid (1 Mol.) wird in n-Salzsäure (3 Mol. HCl) gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther überschichtet. Dann läßt man unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitritlösung (3 Mol. $NaNO_2$) allmählich unter Umschütteln zufließen, wobei stürmische Gasentwicklung stattfindet. Wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln, wird der Äther abgehoben und der Rückstand noch mehrere Male mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird, ohne vorheriges Trocknen, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit Alkohol gekocht und dann im Vakuum eingedunstet. Es bleibt ein dunkelgefärbter Sirup zurück. Er wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Sofort entsteht eine Trübung und nach längerem Erwärmen im Wasserbade auf 45° ein orange gefärbter Niederschlag sterntörmig gruppierter Nadeln; er wird abgesaugt und getrocknet. Sein Schmelzpunkt charakterisiert ihn als Glyoxalphenylosazon.[3]) Säuert man die Lösung vor dem Hinzufügen des Phenylhydrazins an, so fällt ein ganz dunkel gefärbter Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt beträchtlich niedriger liegt. Auf die Analyse dieser Substanzen mußte wegen der Schwierigkeit, sie durch

---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 85, 438 (1912).
[2]) Vgl. dies. Journ. [2] 94, 295 (1916).
[3]) E. Fischer, Ber. 26, 96 Anm. 1 (1893).

Umkrystallisieren vollkommen zu reinigen, bei der geringen Menge an Material verzichtet werden.

p-Amino-benz-hydrazid, $NH_2.C_6H_4.CO.NH.NH_2$.

Der erforderliche p-Aminobenzoesäureäthylester wurde folgendermaßen dargestellt: 25 g käufliche p-Aminobenzoesäure werden mit ca. 300 ccm absolutem Alkohol, der 3% Chlorwasserstoff mehr, als zur Bildung des salzsauren Salzes der Säure erforderlich ist, gelöst enthält, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von salzsaurem p-Aminobenzoesäureäthylester. Er wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Beim Eindampfen der Mutterlauge scheiden sich weitere Mengen des salzsauren Esters ab; die Ausbeute ist quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther erhält man prächtige, stark glänzende Blätter, die bei 207—208° schmelzen und in Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Die Verbindung wurde inzwischen auch von Johnston[1]) beschrieben, der den Schmp. 206—207° fand.

0,3114 g gaben 0,2218 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$, HCl (201,5):		Gefunden:
Cl	17,62	17,62%.

Der salzsaure Ester spaltet schon mit Wasser Chlorwasserstoff ab und geht in den freien Ester über. Versetzt man den salzsauren Ester mit sehr viel Wasser, so löst er sich zunächst auf, dann scheidet sich freier p-Aminobenzoesäureäthylester als weißes, krystallinisches Pulver aus. Um die Zersetzung zu vollenden, wird noch so lange Natriumbicarbonatlösung zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Dann wird abgesaugt und getrocknet. Der Ester ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn als feinkrystallinisches Pulver, aus Wasser krystallisiert er in langen, haarförmigen Nadeln. Er schmilzt bei 92° und destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei ca. 310°.

---

[1]) Chem. Centr. 1906, II, S. 1006.

0,1901 g gaben 0,4560 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.
0,2632 g gaben 20 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$ (165):		Gefunden:
C	65,45	65,42 %
H	6,66	6,66 „
N	8,49	8,62 „ .

Die Substanz wurde inzwischen auf gleichem Wege von Salkowski[1]) sowie von Vorländer und Meyer[2]) und ferner durch Reduktion von p-Nitrobenzoesäureäthylester von Limpricht[3]) dargestellt.

Zur Überführung in das Hydrazid werden 15 g p-Aminobenzoesäureäthylester (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat (1½ Mol.) in einem Schliffkolben 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit scheiden sich schon während des Kochens Krystalle von p-Aminobenzhydrazid aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Sie wird im Mörser zerdrückt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist befriedigend. Das Hydrazid krystallisiert aus Wasser in kurzen Prismen, die etwas schmutzig-grau gefärbt sind, aus Alkohol in prachtvollen, langen Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp. 220°. Die wäßrige Lösung des Hydrazids reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich, Fehlingsche Lösung bereits bei gelindem Erwärmen.

0,2991 g gaben 0,6096 g CO_2 und 0,1591 g H_2O.
0,1206 g gaben 28,4 ccm N bei 12° und 760 mm.

Berechnet für $C_7H_9ON_3$ (151):		Gefunden:
C	55,63	55,58 %
H	5,96	5,91 „
N	27,81	27,96 „ .

Dihydrochlorid. Wird beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung des Hydrazids in viel absolutem Alkohol als feiner, weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und mehrere Tage im Vakuum über Kali stehen gelassen. Das Salz ist in

---

[1]) Ber. 28, 1921 Anm. (1895).
[2]) Ann. Chem. 320, 135 (1902). [3]) Ann. Chem. 303, 278 (1898).

Wasser leicht löslich, in Alkohol fast, in Äther ganz unlöslich. Es färbt sich bei 260° etwas gelb, schmilzt aber noch nicht.

0,2753 g gaben 0,3514 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_9ON_3$, 2HCl (224):		Gefunden:
Cl	31,70	31,58 %.

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids (1 Mol.) mit der berechneten Menge Benzaldehyd (1 Mol.) als weißer, flockiger Niederschlag aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, weiche, seidenglänzende Nädelchen. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmp. 210°.

0,2158 g gaben 33,5 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_3$ (239):		Gefunden:
N	17,57	17,70 %.

o-Oxybenzalverbindung. Entsteht analog durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man feine, farblose, stark glänzende Blättchen, die sich beim Aufbewahren zunächst gelblich, später orangerot färben. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, in Äther nur spurenweise löslich. Er schmilzt bei 220°.

0,2114 g gaben 30,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$ (255):		Gefunden:
N	16,47	16,57 %.

p-Amino-benz-azid, $NH_2.C_6H_4.CO.N_3$.

Das Hydrazid (1 Mol.) wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und dann die berechnete Menge p-Diazotoluolsulfat (1 Mol.) in wäßriger Lösung zugegeben. Die anfangs klare Mischung trübt sich nach einigem Stehen, und allmählich scheiden sich farblose, prächtige Nadeln von p-Aminobenzazid aus; diese färben sich aber schon nach kurzer Zeit dunkelbraun. In der Flüssigkeit steigen fortwährend kleine Gasblasen auf. Beim Versetzen mit einer Lösung von essigsaurem Natrium fällt die Hauptmenge des Azids als flockige, voluminöse Krystallmasse aus, die aber auch bald ihre helle Farbe verliert und dunkel wird. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das Azid ist unlöslich in Wasser,

ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es nur schwach.

0,0593 g gaben 17,4 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_4$ (162):		Gefunden:
N	34,57	34,34 %.

p-Phenylen-harnstoff,

$$NH.C_6H_4.NH.CO$$

(Aus p-Aminobenzazid.)

Das Azid wird mit viel Wasser am Rückflußkühler gekocht. Schon bei gelindem Erwärmen erfolgt lebhafte Gasentwicklung. Das entweichende Gas erzeugt in vorgelegtem Barytwasser nur eine ganz geringe Trübung, ist also so gut wie frei von Kohlensäure. Seine Menge entspricht dem erwarteten Austritt von 2 Atomen Stickstoff aus 1 Mol. Azid. Letzteres löst sich im Wasser beim Kochen auf, bald aber scheidet sich ein braunroter, krystallinischer Körper ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Bei sehr langem Kochen färbt sich die Lösung dunkelblau und der Niederschlag blaugrau. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das schokoladenbraune Pulver wird in ganz geringen Spuren von heißem Alkohol und Eisessig aufgenommen, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es völlig unlöslich. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und kann daraus mit Wasser scheinbar unverändert wieder gefällt werden. Der Körper färbt sich bei 260° blau, ohne zu schmelzen, auf dem Platinblech verkohlt er, unter vorheriger Blaufärbung. Er zeigt alle Eigenschaften des von Lossen[1]) und von Davidis[2]) auf anderen Wegen dargestellten p-Phenylenharnstoffs.

0,1652 g gaben 0,3790 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.
0,0924 g gaben 17 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4$ (268):		Gefunden:
C	62,69	62,57 %
H	4,48	5,09 „
N	20,90	21,07 „ .

[1]) Ann. Chem. 281, 230 (1894).
[2]) Dies. Journ. [2] 54, 87 (1896).

Kocht man p-Aminobenzazid mit ganz absolutem Alkohol, so spaltet sich ebenfalls glatt Stickstoff ab. Statt des erwarteten Urethans entsteht auch hier p-Phenylenharnstoff. Das Produkt scheidet sich aus dem siedenden Alkohol etwas gallertartig aus, liefert jedoch nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ein gleiches rotbraunes Pulver wie das beim Kochen mit Wasser erhaltene. Die Analyse ergab allerdings etwas weniger Stickstoff und etwas mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel des p-Phenylenharnstoffs entspricht (Analyse I). Erst nach einmaligem Aufkochen des Produktes mit Wasser wurden bei der Analyse stimmende Zahlen erhalten (Analyse II).

I. 0,2736 g gaben 0,6369 g CO_2 und 0,1309 g H_2O.
0,2034 g gaben 34 ccm N bei 20° und 767 mm.
II. 0,2106 g gaben 0,4829 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.
0,1457 g gaben 27 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4$ (268):	Gefunden: I.	II.
C	62,29	63,48	62,54 %
H	4,48	5,32	4,62 „
N	20,90	19,30	21,23 „.

Zur Charakterisierung wurde der erhaltene p-Phenylenharnstoff in salzsaures p-Phenylendiamin übergeführt. Kocht man den Harnstoff mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler, so wird er nur spurenweise zersetzt. 2 g Harnstoff wurden deshalb mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure ungefähr 10 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Die Flüssigkeit war angefüllt mit prächtigen, tafelförmigen Krystallen von salzsaurem p-Phenylendiamin. Diese wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,2616 g gaben nach Carius 0,4137 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_4(NH_2)_2$, 2HCl (181):	Gefunden:
Cl 39,23	39,10 %.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des erhaltenen Salzes fielen auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge feine Nädelchen der freien Base aus. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit geglühter Pottasche getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb p-Phenylendiamin

in weißen, tafelförmigen Krystallen zurück. Diese schmolzen bei 140° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, waren leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser und färbten sich an der Luft unter Oxydation braun. Die Base zeigte auch alle übrigen bekannten Eigenschaften.

XV. Hydrazid der α- und β-Dimethylaminopropionsäure, Dimethylaminobernsteinsäure und Dimethylanthranilsäure.

[Bearbeitet von **Richard Colosser.**[1])]

α-Dimethylamino-propionsäure-äthylester, $(CH_3)_2N.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$.

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung wurde nach dem allgemeinen Verfahren von Willstätter[2]) zur Darstellung von Estern tertiärer Aminosäuren folgendermaßen gewonnen: α-Brompropionsäureäthylester wurde langsam in eine gut gekühlte 20 prozent. Benzollösung von Dimethylamin (2 Mol.) eintropfen gelassen, wobei rasch ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, die saure wäßrige Lösung von dem Benzol getrennt und einigemal mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde die Flüssigkeit mit frischem Äther überschichtet und zur Abscheidung des freien Esters so viel feste Pottasche unter starker Kühlung zugegeben, daß ein dicker Brei entstand und der Äther bequem abgegossen werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging α-Dimethylaminopropionsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck bei 156,5° als farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch über. Der Ester ist mit Wasser mischbar und schon mit Ätherdämpfen flüchtig. Ausbeute 68%.

[1]) Leider war Herr Colosser nicht in der Lage, die Untersuchung vollständig durchzuführen, da er kurz vor Abschluß der Promotionsarbeit als Opfer eines beklagenswerten Jagdunfalls am 13. Oktober 1905 starb. Curtius.

[2]) Ber. 35, 594 (1902).

α-Dimethylamino-propionsäure-hydrazid, $(CH_3)_2N.CH(CH_3).CO.NH.NH_2$.

α-Dimethylaminopropionsäureäthylester (1 Mol.) wurde mit Hydrazinhydrat ($1^1/_2$ Mol.) mehrere Stunden bis zur homogenen Mischung am Rückflußkühler erwärmt. Das überschüssige Hydrazin wurde zusammen mit dem gebildeten Alkohol zuerst durch Abdestillieren unter vermindertem Druck bei 50—60° und dann durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entfernt. Dabei hinterblieb α-Dimethylaminopropionsäurehydrazid als farbloser, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Sirup.

Dihydrochlorid. Schied sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Hydrazids als weißes Pulver aus. Schmp. 214°.

0,2839 g gaben 0,3085 g CO_2 und 0,1507 g H_2O.
0,1452 g gaben 26 ccm N bei 17° und 760 mm.
0,1168 g gaben 0,1647 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{13}ON_3$, 2HCl (204):		Gefunden:
C	29,41	29,64 %
H	7,35	5,90 „
N	20,59	20,69 „
Cl	34,80	34,88 „ .

m-Nitrobenzalverbindung. Äquimolekulare Mengen Hydrazid und m-Nitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols erstarrte der Rückstand beim Erkalten zu einer braunen Masse. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden strahlig angeordnete Nadeln erhalten, die bei 144° schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

0,2413 g gaben 0,4842 g CO_2 und 0,1295 g H_2O.
0,1411 g gaben 27 ccm N bei 17° und 738 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3N_4$ (264):		Gefunden:
C	54,55	54,72 %
H	6,06	5,96 „
N	21,21	21,46 „ .

α-Dimethylaminopropionsäurehydrazid und salpetrige Säure.
[Bildung von Acetaldehyd.[1]]

Eine Lösung von 5 g salzsaurem Hydrazid in 10 ccm Wasser wurde mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung allmählich Natriumnitrit (2 Mol.) hinzugegeben. Dabei trat lebhafte Gasentwicklung ein. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb kein nennenswerter Rückstand.

Bei einem zweiten Versuch wurde ohne Zusatz von Äther die Natriumnitritlösung langsam zur wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazids hinzugefügt und das Gemisch der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte alkalische Reaktion; eine Probe desselben erwies sich bei der Prüfung mit Benzaldehyd nach dem Übersättigen mit Salzsäure als frei von Hydrazin. Die alkalische Reaktion konnte somit nur durch im Laufe der Reaktion gebildetes Ammoniak oder Dimethylamin hervorgerufen sein. Das Destillat roch ferner schwach nach Acetaldehyd und gab auch die charakteristischen Aldehydreaktionen: Ammoniakalische Silberlösung wurde schon in der Kälte reduziert und fuchsinschweflige Säure gerötet. Zum sicheren Nachweis des Acetaldehyds wurde die Hälfte des Destillats mit Chromsäure behandelt und die so entstandene Essigsäure durch die Kakodylreaktion identifiziert. Die zweite Hälfte des Destillats wurde mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgezogen; dabei blieb Salmiak zurück, das in der Chloroformlösung vermutete salzsaure Dimethylamin konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

β-Dimethylamino-propionsäure-hydrazid, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$.

β-Jodpropionsäure wurde nach Henry[2]) zunächst in β-Jodpropionsäuremethylester übergeführt und aus letzterem nach Willstätter[3]) mittels Dimethylamin in Benzollösung β-Dimethylaminopropionsäuremethylester dargestellt, der bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **94**, 296 (1916).
[2]) Dies. Journ. [2] **31**, 128 (1885).
[3]) Ber. **35**, 594, 609 (1902).

0,2470 g gaben 0,4989 g CO_2 und 0,2165 g H_2O.
0,2803 g gaben 27,05 ccm N bei 21° und 744 mm.

Berechnet für $C_6H_{13}O_2N$ (131):		Gefunden:
C	54,96	55,09 %
H	9,92	9,80 „
N	10,68	10,69 „ .

Zur Gewinnung von β-Dimethylaminopropionsäurehydrazid wurde der Ester in gleicher Weise, wie die entsprechende α-Verbindung (s. S. 341), mit Hydrazinhydrat behandelt. Das Hydrazid bildet einen gelben Sirup, der in Wasser, Alkohol, Benzol und Ligroin spielend löslich, in Äther dagegen unlöslich ist. Es spaltet beim Kochen mit Mineralsäuren Hydrazinsalz ab.

Dihydrochlorid. Das sirupöse Hydrazid wurde in absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei das Hydrochlorid als weißes Pulver ausfiel. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol, Äther und Benzol unlöslich. Beim Erhitzen erweicht es allmählich und schmilzt dann bei 146—147° unter Zersetzung.

0,1354 g gaben 23,8 ccm N bei 16° und 768 mm.
0,1082 g gaben 0,1524 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{13}ON_3$, 2 HCl (204):		Gefunden:
N	20,59	20,60 %
Cl	34,80	34,84 „ .

Benzalverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids gab beim Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd ein schmieriges, braunes Produkt, das an den Glaswandungen haftete und nicht umkrystallisiert werden konnte. Das Hydrazid wurde darum direkt mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte das Gemisch zu einer braunen Masse. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden farblose Nädelchen vom Schmp. 131,5° erhalten. Diese waren in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Äther und Wasser unlöslich.

0,1077 g gaben 18 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}ON_3$ (219):		Gefunden:
N	19,18	19,34 % .

Bis-β-dimethylamino-propionsäure-hydrazid,
$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$.

Nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrte das primäre Hydrazid zum Teil zu einer lockeren, schwammigen Masse. Durch Umkrystallisieren aus Benzol und Behandlung mit Tierkohle wurde ein rein weißes Produkt vom Schmp. 115,5° erhalten, das sich im Gegensatz zu dem primären Hydrazid mit Benzaldehyd nicht kondensierte und bei der Analyse die Zusammensetzung des sekundären Hydrazids zeigte.

0,1412 g gaben 31,35 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2N_4$ (230):		Gefunden:
N	24,35	24,54 %.

Dihydrochlorid. Schied sich beim Sättigen der absolut alkoholischen Lösung des Dihydrazids mit trockenem Chlorwasserstoff als weißes Pulver aus und schmolz unscharf bei 126°.

0,1590 g gaben 0,1545 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2N_4$, 2HCl (303):		Gefunden:
Cl	23,43	24,04 %.

β-Dimethylaminopropionsäurehydrazid und salpetrige Säure.

Die wäßrige Lösung von 5 g salzsaurem Hydrazid wurde mit Äther überschichtet und unter Kühlung im Kältegemisch und Umschütteln eine Lösung von Natriumnitrit langsam zutropfen gelassen. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein. Nach beendigter Reaktion wurde der Äther abgehoben und eingedunstet. Dabei hinterblieb nur eine geringe Menge eines braunen Öles von scharfem Geruch, das sich rasch zersetzte.

Bei einem zweiten Versuch wurde das erhaltene Öl behufs Verseifung sofort mit Natronlauge gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert; das Destillat wurde in Silbernitratlösung aufgefangen. Die erwartete Abscheidung von Stickstoffsilber trat nicht ein.

Auch unter anderen Versuchsbedingungen (2 Mol. Natriumnitrit, sowie Eintragen der berechneten Menge Salzsäure in ein Gemisch der konzentrierten wäßrigen Lösungen von freiem

Hydrazid und Natriumnitrit) gelang es nicht, β-Dimethylaminopropionsäureazid darzustellen.

Da das Azid infolge basischer Eigenschaften in Wasser löslich sein konnte, wurde endlich eine Lösung von 3 g salzsaurem Hydrazid in 10 ccm Wasser tropfenweise unter Kühlung mit konzentrierter Natriumnitritlösung versetzt und das Gemisch zur Umwandlung des Azids in Harnstoff direkt eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die erwartete Kohlensäureentwicklung blieb aus. Nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure wurde die Flüssigkeit eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, eingedampft und der Rückstand mit überschüssigem Natronkalk erwärmt. Dabei entstand kein basisches Destillat.

Dimethylamino-bernsteinsäure-dimethylester,

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2N.CH.CO_2CH_3\\ \quad\quad\quad\quad|\\ \quad\quad\quad CH_2.CO_2CH_3\end{array}$$

70 g Brombernsteinsäuredimethylester, der nach den Angaben von Anschütz und Bennert[1]) dargestellt war, wurden tropfenweise unter starker Kühlung mit 42 g 33 prozent. wäßriger Dimethylaminlösung versetzt. Nach einiger Zeit wurde das Gemisch mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgezogen und dann aus der salzsauren Lösung der gebildete Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester durch Pottaschelösung unter guter Kühlung in Freiheit gesetzt. Der basische Ester wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum fraktioniert. Unter 18 mm Druck ging Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester bei 115° über und erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, die bei 32° schmolz.

0,2609 g gaben 0,4845 g CO_2 und 0,1867 g H_2O.
0,1437 g gaben 9,8 ccm N bei 25° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{15}O_4N$ (189):		Gefunden:
C	50,79	50,65 %
H	7,94	7,95 „
N	7,41	7,47 „ .

[1]) Ann. Chem. 254, 161 (1889).

Dimethylamino-bernsteinsäure-dihydrazid,

$$(CH_3)_2N.CH.CO.NH.NH_2$$
$$|$$
$$CH_2.CO.NH.NH_2$$

Eine Lösung von 5 g Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester in 5 ccm Alkohol wurde mit 4,5 g Hydrazinhydrat vermischt, wobei lebhafte Erwärmung eintrat, und das Gemenge alsdann noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten und Stehenlassen fielen farblose Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Hydrazid bei 147°.

0,2520 g gaben 0,3516 g CO_2 und 0,1758 g H_2O.
0,1698 g gaben 56,8 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_6H_{15}O_2N_5$ (189):		Gefunden:
C	38,10	38,05 %
H	7,94	7,75 „
N	37,04	37,05 „ .

Trihydrochlorid. Wurde durch Sättigen der absolut alkoholischen Lösung des Hydrazids mit Salzsäuregas als farbloses, an der Luft zerfließendes Pulver vom Schmp. 128° erhalten.

0,1530 g gaben 32,3 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_{15}O_2N_5$, 3 HCl (298,5):		Gefunden:
N	23,45	23,48 % .

Dibenzalverbindung. Wurde in üblicher Weise durch Schütteln der Komponenten in wäßriger Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1490 g gaben 25,9 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_2N_5$ (365):		Gefunden:
N	19,18	19,14 % .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wurde analog durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd erhalten und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 216,5°.

0,1332 g gaben 21,4 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_4N_5$ (397):		Gefunden:
N	17,63	17,69 % .

Diacetonverbindung. Das Hydrazid wurde in der siebenfachen Menge warmen Acetons gelöst. Beim Erkalten fiel die Acetonverbindung in weißen Nadeln aus, die in Alkohol leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich waren und bei 137° schmolzen.

0,1413 g gaben 33,6 ccm N bei 26° und 754 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_2N_5$ (269):		Gefunden:
N	26,02	26,04 %.

Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid und salpetrige Säure.

[Bildung von Aminoacetaldehyd.[1])]

In eine Lösung von 5 g salzsaurem Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid in 10 ccm Wasser, die mit Äther überschichtet und in einem Kältegemisch gut gekühlt war, wurde langsam die berechnete Menge Natriumnitrit in wäßriger Lösung zufließen gelassen. Die ätherische Lösung des Azids wurde abgehoben, mit 100 ccm Alkohol versetzt und zur Umwandlung in das Urethan bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Der überschüssige Äther und Alkohol wurde darauf im Vakuum abgesaugt und der hellbraune Rückstand mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig sowie etwas Phenylhydrazin einige Zeit auf 30—35° erwärmt. Dabei schied sich Glyoxalphenylosazon ab, in das nach den Untersuchungen von E. Fischer[2]) Aminoacetaldehyd beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin übergeht.

Dimethyl-anthranilsäure-hydrazid, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.NH.NH_2$.

Anthranilsäure wurde nach den Angaben von Willstätter und Kahn[3]) zunächst mittels Dimethylsulfat in Monomethylanthranilsäure und diese in Monomethylanthranilsäuremethylester übergeführt. Aus letzterem wurde dann durch weitere Methylierung mit Jodmethyl Dimethylanthranilsäuremethylester erhalten. Dieser krystallisiert nach Willstätter und Kahn

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 94, 296 (1916).
[2]) Ber. 26, 95 (1893). [3]) Ber. 37, 408 (1904).

auch beim Abkühlen nicht. Der von uns dargestellte Ester erstarrte im Kältegemisch zu einer krystallinischen Masse, die bei 18,5° schmolz.

25 g Dimethylanthranilsäuremethylester wurden mit 11 g Hydrazinhydrat ($1^1/_2$ Mol.) 2 Tage auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Beim Abkühlen erstarrte das homogene Gemisch zu einem weißen, krystallinischen Kuchen. Das Hydrazid wurde aus Ligroin umkrystallisiert und schmolz danach bei 51°. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich.

0,2407 g gaben 0,5318 g CO_2 und 0,1511 g H_2O.
0,1555 g gaben 33,4 ccm N bei 27° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}ON_3$ (179):		Gefunden:
C	60,34	60,26 %
H	7,26	6,98 „
N	23,46	21,33 „ .

Dihydrochlorid. Wurde als weißes Pulver durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Hydrazids erhalten und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 165—166°.

0,1008 g gaben 0,1150 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{13}ON_3$, 2HCl (252):		Gefunden:
Cl	28,17	28,22 %.

Benzalverbindung. 1,4 g Hydrazid wurden mit 0,8 g Benzaldehyd 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 115°.

0,1424 g gaben 21 ccm N bei 29° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}ON_3$ (267):		Gefunden:
N	15,73	15,71 %.

o-Oxybenzalverbindung. Schied sich nach einstündigem Erwärmen einer Mischung von 1,5 g Hydrazid und 1 g Salicylaldehyd beim Abkühlen in gelben Krystallen aus und schmolz, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 103°.

0,0836 g gaben 11,4 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N_3$ (283):		Gefunden:
N	14,84	14,85 %.

Acetonverbindung. Das Hydrazid wurde in der fünffachen Menge Aceton unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schied sich das Kondensationsprodukt in weißen Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und mit Aceton und Äther gewaschen. Schmp. 150°.

0,1744 g gaben 30,4 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}ON_3$ (219):	Gefunden:
N 19,18	19,19 %.

Dimethyl-anthranilsäure-azid, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.N_3$.

Eine wäßrige Lösung des salzsauren Hydrazids wurde mit Äther überschichtet und die berechnete Menge Natriumnitritlösung langsam unter Kühlung eingetragen. Nach beendigter Reaktion wurde der Äther abgehoben und verdunsten gelassen. Dabei hinterblieb das Azid als gelbes, sich rasch zersetzendes Öl.

Bei weiteren Versuchen wurde die ätherische Lösung des Azids zur Umwandlung in das Urethan direkt mit absolutem Alkohol erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung zunächst gelb und schließlich tief braun. Beim Abdestillieren des überschüssigen Äthers und Alkohols im Vakuum wurde ein brauner Rückstand erhalten, der durch Behandlung mit Tierkohle nur wenig entfärbt wurde und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

XVI. Hydrazid des Tyrosins und des Benzoyltyrosins.

[Bearbeitet von **Walter Donselt.**[1])]

Darstellung des Tyrosins.

Das Tyrosin wurde neben Leucin aus Casein durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[2]) folgendermaßen dargestellt:

200 g Casein (Merck) wurden in einer Mischung von 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser auf dem

[1]) Walter Donselt, „Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tyrosin, Leucin und die Hydrazide des Tyrosins und Benzoyltyrosins". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von Hörning u. Berkenbusch.

[2]) Bopp, Ann. Chem. 69, 25 (1849).

Wasserbade in Lösung gebracht und 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die schwarz gefärbte, übelriechende Flüssigkeit wurde dann mit Wasser auf ungefähr 10 Liter verdünnt und das nicht in Reaktion getretene Casein mit einer wäßrigen Lösung von Phosphorwolframsäure völlig ausgefällt. Die vom Niederschlag abgenutschte Flüssigkeit wurde mit Kalkmilch von Phosphorwolframsäure und dem größten Teil der Schwefelsäure befreit. Aus dem Filtrat wurde der Rest der Schwefelsäure mit überschüssigem Baryt gefällt, das schwefelsaure Barium abfiltriert und das heiße Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Nach dem Abfiltrieren vom kohlensauren Barium wurde die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft.

Die erste Krystallisation, 17 g, eine braune Kruste, wurde abgesaugt und verschiedene Male aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das so erhaltene Tyrosin bildete weiße, verfilzte, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, die bei 290—295° schmolzen. Eine Probe, mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht, färbte sich nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk mit Ferrichloridlösung violett [Reaktion von Piria[1])].

Die zweite Krystallisation, ca. 38 g, eine dunkelbraune, körnige Masse, die sich sehr schlecht von der Mutterlauge trennen ließ, war im Gegensatz zu dem ersten Produkt in heißem Wasser sehr leicht löslich und gab, öfters daraus unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, ziemlich weißes, aber noch unreines Leucin. Die Ausbeute an Tyrosin war annähernd konstant, während die an Leucin sehr schwankte.

Eine weitere Menge Tyrosin wurde ferner synthetisch nach dem von E. Fischer[2]) verbesserten Verfahren von Erlenmeyer jun. und Halsey[3]) aus p-Oxybenzaldehyd und Hippursäure dargestellt.

p-Oxyphenyl-diazopropionsäure-äthylester,
$HO.C_6H_4.CH_2.CN_2.CO_2C_2H_5$.

Aus Casein dargestelltes Tyrosin wurde mittels alkoholischer Salzsäure in salzsauren Tyrosinäthylester über-

[1]) Ann. Chem. 82, 252 (1852). [2]) Ber. 32, 3639 (1899).
[3]) Ann. Chem. 307, 138 (1899).

geführt. Dieser zeigte den von Röhmann[1]) angegebenen Schmp. 166° und bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,2360 g gaben 11,8 ccm N bei 16° und 751 mm.
0,0976 g gaben 0,0564 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N$, HCl (245,5):		Gefunden:
N	5,72	5,74 %
Cl	14,44	14,29 „ .

8 g salzsaurer Tyrosinäthylester wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Eiskühlung 2,4 g Natriumnitrit in wenig Wasser zugefügt. Zur Einleitung der Reaktion ist, wie bei der Darstellung von Diazoessigester aus ganz salzsäurefreiem salzsaurem Glycinester[2]), der Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure erforderlich. Die entstehende Trübung wurde vom Äther mit gelber Farbe aufgenommen. Nach zweimaligem Ausäthern wurden die ätherischen Auszüge dreimal mit Soda durchgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde sodann nochmals mit etwa 2 g Natriumnitrit und etwas verdünnte Schwefelsäure versetzt und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Dieser ätherische Auszug wurde ebenfalls dreimal mit Sodalösung gewaschen. Beide Sodalösungen zeigten tiefrote Färbung. Die beiden ätherischen Auszüge wurden nunmehr öfters mit Wasser gewaschen, bis die anfangs rote Färbung des Wassers fast verschwunden war, und dann über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum blieben dunkelgelbe, sirupartige Flüssigkeiten von gewürzhaftem Geruch zurück, die schon bei Zimmertemperatur im Vakuum allmählich Stickstoff entwickelten.

Beide Proben des so erhaltenen p-Oxyphenyldiazopropionsäureäthylesters zeigten annähernd denselben Stickstoffgehalt. Dieser wurde bei den Analysen I bis VII auf nassem Wege[3]), bei Analyse VIII nach Dumas bestimmt. Nach beiden Verfahren wurde übereinstimmend nur etwa die Hälfte des erwarteten Stickstoffs gefunden.

---

[1]) Ber. 30, 1979 (1897).
[2]) Curtius, dies. Journ. [2] 38, 401 (1888).
[3]) Curtius, dies. Journ. [2] 38, 417 (1888).

I.	0,1968 g	gaben	10,7 ccm N	bei	21°	und 758 mm,	entspr.	6,17% N
II.	0,1084 g	„	6,6 ccm N	bei	22°	und 758 mm,	„	6,88 „ N
III.	0,1637 g	„	9,0 ccm N	bei	17°	und 754 mm,	„	6,33 „ N
IV.	0,1544 g	„	8,4 ccm N	bei	21°	und 758 mm,	„	6,17 „ N
V.	0,1684 g	„	10,2 ccm N	bei	21°	und 758 mm,	„	6,87 „ N
VI.	0,1850 g	„	10,8 ccm N	bei	18°	und 754 mm,	„	6,69 „ N
VII.	0,1452 g	„	8,2 ccm N	bei	21°	und 758 mm,	„	6,41 „ N
VIII.	0,1312 g	„	7,6 ccm N	bei	22,5°	u. 757 mm,	„	6,55 „ N

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (220): 12,75% N.

Die ätherische Lösung des Esters gab mit Jod lebhafte Stickstoffentwicklung. Da der rohe Diazoester vermutlich p-Oxyphenylmilchsäureester enthielt, so wurde versucht, ihn durch Destillation mit überschüssigem Barythydrat im Wasserdampfstrom zu reinigen.[1]) Dabei ging aber überhaupt nichts über, indem offenbar durch die Anwesenheit des Phenolhydroxyls nicht nur der Milchsäureester, sondern auch der Diazoester selbst zurückgehalten wird. Letzterer bleibt dabei zum Teil unverändert; denn beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure schied sich ein Öl ab, welches, mit Äther aufgenommen, auf Zusatz von Jod immer noch Stickstoff entwickelte.

Versuche, aus dem unreinen Diazoester mit Ammoniak das reine Diazoamid zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. 1 Vol. Diazoester wurde mit 2 Vol. konzentriertem wäßrigem Ammoniak überschichtet. Das Öl löste sich nach längerem Stehen auf, ein fester Körper schied sich aber aus der entstandenen dunklen, sirupartigen Flüssigkeit nicht ab. Ebensowenig gab der mit Jod zersetzte Diazoester nach dem Behandeln mit Ammoniak ein festes Dijodamid.

Tyrosin-amylester, $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2C_5H_{11}$.

2 g synthetisches Tyrosin wurden in 60 g frisch destilliertem Amylalkohol suspendiert, mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum bei 80° wurde der bräunliche, krystalline Rückstand auf Ton getrichen und aus einem Gemisch von Essigester und Äther umkrystallisiert. Der so erhaltene salzsaure Tyrosinamylester bildet

[1]) Vgl. Curtius u. Müller, Ber. 37, 1263 (1904).

kleine Nadeln vom Schmp. 181—182°, welche in Äther und Benzol unlöslich, in Essigester leicht, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind.

0,1270 g gaben 5,6 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{21}O_3N$, HCl (287,5):		Gefunden:
N	4,88	4,98 %.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des salzsauren Esters schied sich auf Zusatz von Kaliumcarbonat freier Tyrosinamylester als Öl ab. Dieses wurde mit Essigester aufgenommen. Beim Verdunsten des Essigesters hinterblieb ein krystallinisch erstarrender Rückstand. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin wurden gelbliche Nadeln erhalten vom Schmp. 68—70°. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, schwerer in Wasser.

0,1140 g gaben 5,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{21}O_3N$ (251):		Gefunden:
N	5,59	5,33 %.

Tyrosin-hydrazid, $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.NH_2$.

10 g Tyrosinäthylester (aus synthetischem Tyrosin) wurden mit 2,5 g frisch destilliertem Hydrazinhydrat übergossen. Nach wenigen Minuten wurde das Gemisch unter Erwärmen fest. Der Krystallkuchen wurde zerkleinert, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an rohem Hydrazid betrug 8,75 g, entsprechend 94%. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden weiße Nadeln vom Schmp. 171° erhalten. Tyrosinhydrazid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Ligroin unlöslich.

0,0854 g gaben 0,1738 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,3040 g gaben 56,6 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N_3$ (195):		Gefunden:
C	55,32	55,50 %
H	6,71	6,86 „
N	21,58	21,31 „ .

Der aus synthetischem Tyrosin dargestellte Tyrosinäthylester zeigte den gleichen Schmp. 108—109°, wie der zuerst

von E. Fischer[1]) bereitete l-Tyrosinäthylester. Letzterer (aus Casein) gab aber mit Hydrazinhydrat ein Hydrazid von viel höherem Schmp. 195,5°, während dieses in seinen übrigen Eigenschaften mit obigem aus p-Oxybenzaldehyd dargestellten Tyrosinhydrazid völlig übereinstimmte.

0,0798 g gaben 14,6 ccm N bei 14° und 762 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N_3$ (195):		Gefunden:
N	21,58	21,59 %.

Dihydrochlorid. Tyrosinhydrazid vom Schmp. 171° wurde in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure bis zur Lösung versetzt. Nach dem Verdunsten im Vakuum über Kali wurde der krystalline Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Das Salz zersetzt sich bei 235,5° unter Bräunung und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

0,0652 g gaben 0,0696 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N_3$, 2 HCl (268):		Gefunden:
Cl	26,44	26,39 %.

Dibenzalverbindung. 6 g Tyrosinhydrazid (Schmp. 171°) lösten sich in 6,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd unter Selbsterwärmen und Abscheidung von Wassertröpfchen. Die Lösung erstarrte krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden weiße Nadeln vom Schmp. 197° erhalten, die in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin unlöslich waren. Dibenzaltyrosinhydrazid spaltet mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte Benzaldehyd ab.

I. 0,0912 g gaben 0,2486 g CO_2 und 0,0464 g H_2O.
0,0604 g gaben 6 ccm N bei 16° und 748 mm.
II. 0,0656 g gaben 6,6 ccm N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2N_3$ (371):	Gefunden: I.	II.
C	74,34	47,34	— %
H	5,70	5,69	— „
N	11,35	11,39	11,52 „.

Die gleiche Verbindung vom Schmp. 197° entstand auch beim Schütteln des Hydrazids in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd. Tyrosinhydrazid (Schmp. 195,5°) gab so ebenfalls ein Dibenzalprodukt vom Schmp. 197°, das auch sonst die gleichen Eigenschaften zeigte, wie obige Substanz.

[1]) Ber. 34, 451 (1901).

0,0792 g gaben 8 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2N_3$ (371):		Gefunden:
N	11,35	11,56 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wurde durch kurzes Erwärmen von Tyrosinhydrazid (Schmp. 171°) und Salicylaldehyd auf dem Wasserbade dargestellt. Die in der Kälte erstarrte Schmelze wurde aus Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 205—206° unter Rotfärbung schmelzen und in heißem Benzol oder Aceton löslich, in Wasser oder Ligroin unlöslich sind.

0,0966 g gaben 9 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_4N_3$ (403):		Gefunden:
N	10,44	10,52 %.

Diacetonverbindung. 2 g Tyrosinhydrazid und 6 g Aceton wurden am Rückflußkühler 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen spitzen Nadeln waren in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich und schmolzen bei 149—150°.

I. 0,0824 g gaben 11,8 ccm N bei 27° und 745 mm.
II. 0,1738 g gaben 23,6 ccm N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_2N_3$ (275):		Gefunden: I.	II.
N	15,30	15,48	15,48 %.

Tyrosinhydrazid und salpetrige Säure.

1 g Tyrosinhydrazid wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und 0,3 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wäßriger Lösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit ward mit dem mehrfachen Volumen Äther überschichtet und aus einem Tropftrichter unter guter Kühlung langsam die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zufließen gelassen. Es entstand keine Trübung. Die Flüssigkeit wurde deshalb mit Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch ein trockenes Filter in eine Glasschale filtriert und im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb kein Rückstand.

Bei einem zweiten Versuch wurde die konzentrierte wäßrige Lösung des Hydrazids mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und Natriumnitrit unter guter Kühlung allmählich zugefügt. Die klare Mischung gab mit wenig Sodalösung einen

feinen Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Rohprodukt schmolz zwischen 120—140°. Seine Lösung in warmer Natronlauge gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure verhältnismäßig wenig Stickstoffwasserstoff. Beim Stehen des Filtrats von obigem Azid fiel unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffwasserstoff ein weißer Körper aus, der bei 297° schmolz und sich als Tyrosin erwies.

Benzoyl-tyrosin-äthylester, $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

10 g racemisches Benzoyltyrosin vom Schmp. 191—193°, das nach den Angaben von E. Fischer[1]) dargestellt war, wurden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und so lange trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis alles gelöst war. Dann wurde noch 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und der überschüssige Alkohol im Vakuum verdunstet. Der Rückstand erstarrte zu einem rötlichen Krystallbrei, der schwach nach Benzoesäureester roch. Er wurde auf Ton abgepreßt, über Kali getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so zu Büscheln vereinigte weiße Nadeln, die bei 122 bis 123° schmolzen und in Essigester und warmem Benzol leicht, in Wasser und Äther sehr schwer löslich waren. Ausbeute 90%.

0,1250 g gaben 0,3164 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
0,1232 g gaben 4,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N$ (313):		Gefunden:
C	68,97	69,03 %
H	6,11	6,16 „
N	4,48	4,49 „ .

Benzoyl-tyrosin-amylester, $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2C_5H_{11}$.

1,5 g Benzoyltyrosin wurden in 45 g Amylalkohol unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gelöst und noch etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ab-

[1]) Ber. 32, 3639 (1899).

destillieren des überschüssigen Amylalkohols im Vakuum bei 80° blieb ein bräunlicher Rückstand, der, aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, kleine, weiße Nadeln lieferte. Schmp. 106—107°. In Äther leicht, in Wasser auch beim Erwärmen wenig löslich.

0,2738 g gaben 9,2 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{25}O_4N$ (355):		Gefunden:
N	3,95	3,82 %.

Benzoyl-tyrosin-hydrazid, $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2$.

10 g Benzoyltyrosinäthylester wurden mit 2 g Hydrazinhydrat versetzt. Nach einiger Zeit trat Verflüssigung ein, das Gemisch erwärmte sich und erstarrte sodann zu einem Kuchen. Letzterer wurde zerkleinert, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden weiße, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 229—230° schmolzen. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol.

0,1350 g gaben 0,3185 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.
0,0724 g gaben 9 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299):		Gefunden:
C	64,16	64,34 %
H	5,72	5,91 „
N	14,08	14,22 „ .

Beim Lösen von Benzoyltyrosinhydrazid in wenig konzentrierter Salzsäure und Verdunsten im Vakuum entstand ein nicht näher untersuchtes Hydrochlorid vom Schmp. 180–183°.

Benzalverbindung. 2 g Hydrazid und 1 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt und das wieder erstarrte Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sehr feine Nadeln vom Schmp. 250—251°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Chloroform.

0,1476 g gaben 13,8 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N_3$ (387):		Gefunden:
N	10,88	10,89 %.

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog durch Erwärmen von Benzoyltyrosinhydrazid mit Salicylaldehyd dar-

gestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 243—244° schmelzen und in Wasser, Chloroform oder Ligroin unlöslich sind.

0,1022 g gaben 9,4 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_4N_5$ (403):		Gefunden:
N	10,45	10,36 %.

Acetonverbindung. 2 g Hydrazid und 10 g Aceton wurden 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdunsten des Acetons im Vakuum wurden die abgeschiedenen Krystalle nochmals aus Aceton umkrystallisiert. Man erhielt so schöne, weiße Nadeln, die in Benzol und Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich waren und bei 215—216° schmolzen.

0,1024 g gaben 11 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N_5$ (339):		Gefunden:
N	12,42	12,34 %.

Benzoyl-tyrosin-azid,
$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.N_3$.

2 g Benzoyltyrosinhydrazid wurden in 500 ccm Wasser mit der berechneten Menge Salzsäure in Lösung gebracht und die Flüssigkeit gut gekühlt. Auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit schied sich Benzoyltyrosinazid als weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 72—73° unter Zersetzung. Das Azid ist in Äther und Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es nur schwach. Es löste sich leicht in verdünnter Natronlauge mit gelblicher Farbe; nach dem Ansäuern schied sich Benzoyltyrosin (Schmp. 193°) ab.

0,0830 g gaben 12 ccm N bei 12° und 772 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_4$ (310):		Gefunden:
N	18,10	17,44 %.

Benzoyl-tyrosin-amid,
$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH_2$.

1 g frisch bereitetes Azid wurde in Äther suspendiert und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Das

Azid ging dabei, ohne daß Lösung eintrat, in das Amid über. Der gelbliche Niederschlag wurde nach einstündigem Stehen abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Amid bildet farblose Nadeln, die bei 232—233° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

0,1090 g gaben 9,4 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284):		Gefunden:
N	9,88	10,04 %.

Aus Benzoyltyrosinäthylester und wäßrigem Ammoniak schied sich nach mehrstündigem Stehen eine Substanz ab, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem aus Benzoyltyrosinazid erhaltenen Benzoyltyrosinamid identisch war.

Benzoyl-tyrosin-anilid,
$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$.

Das Azid wurde mit ätherischer Anilinlösung mehrere Stunden stehen gelassen. Beim Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade trat reichlich Stickstoffwasserstoff auf. Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so ein mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 212° schmolz und in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol leicht löslich war.

0,1124 g gaben 0,3032 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,0846 g gaben 6 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3N_2$ (360):		Gefunden:
C	73,29	73,57 %
H	5,59	5,65 „
N	7,80	8,01 „ .

Urethan aus Benzoyltyrosinazid,
$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).NH.CO_2C_2H_5$.

1 g Azid wurde in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich ein geringer Niederschlag, vielleicht der betreffende Harnstoff, ab. Er wurde abfiltriert und der überschüssige Alkohol im Vakuum verdunstet. Der Rückstand wurde aus verdünntem

Alkohol umkrystallisiert. Das so als krystallines Pulver erhaltene Urethan schmolz bei 171—172° und löste sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser.

0,1104 g gaben 8,2 ccm N bei 15° und 762 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4N_2$ (328):		Gefunden:
N	8,56	8,72 %.

XVII. Hydrazid und Azid des Dibenzoyl- und Dihippurylcystins.

[Bearbeitet von **Nikolaos C. Kyriacou.**[1])]

Darstellung des Cystins.

Von den verschiedenen, bekannten Verfahren gab folgendes[2]) die besten Ergebnisse:

500 g entfettete Menschenhaare werden in einem Rundkolben in 1500 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und 4—5 Stunden lang gekocht. Ein längeres Erhitzen ist nicht nötig; man vermeidet so zugleich die Racemisierung des Produktes, ein Vorgang, der die Ausbeute wegen der leichteren Löslichkeit des racemischen Cystins ungünstig beeinflußt. Die durch ein Leintuch filtrierte Lösung wird sodann in dem von Schulze und Tollens[3]) zur Konzentrierung größerer Flüssigkeitsmengen angegebenen Apparat im Vakuum möglichst von Salzsäure befreit. Der Rückstand wird mit 4 Liter Wasser aufgenommen und mit Tierkohle unter häufigem Umrühren bis zur Entfärbung der Lösung gekocht. Das Filtrat wird mit konzentrierter Natronlauge abgestumpft, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und eine Zeit lang ein Luftstrom durchgeleitet, um vorhandenes Cystein zu Cystin zu oxydieren. Dann wird die klare Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur schwach sauren

---

[1]) Nikolaos C. Kyriacou, „Untersuchungen über Cystin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1908. Druck von Carl Pfeffer.

[2]) Vgl. Mörner, Z. f. physiol. Chem. **34**, 225 (1901); Patten, Z. f. physiol. Chem. **39**, 352 (1903).

[3]) Ann. Chem. **271**, 46 (1892).

Reaktion versetzt und 4—5 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag abgeschieden. Er wird abgesaugt und die stark braune, krystallinische Masse zunächst in salzsaurer Lösung mit Tierkohle in der Hitze entfärbt, dann die noch warme Lösung zuerst mit Ammoniak und hierauf mit Essigsäure zur Fällung des Cystins versetzt. Der Niederschlag wird nunmehr auf Tyrosin mit Millonschem Reagens geprüft. Falls eine Rotfärbung die Anwesenheit von Tyrosin ergibt, wird die krystallinische Masse nochmals in möglichst wenig 10 prozentigem Ammoniak in der Wärme gelöst, wieder auf 0° abgekühlt, wobei das Tyrosin ausfällt, und die filtrierte und erwärmte Lösung mit Essigsäure zur Abscheidung des Cystins angesäuert.

Man erhält so ein Gemisch von aktivem und racemischem Cystin von den bekannten Eigenschaften. Die aktive Aminosäure erkennt man dabei an den charakteristischen, sechsseitigen Tafeln, häufig auch an kugelförmigen Aggregaten; das racemisierte Produkt dagegen bildet tyrosinähnliche Nadeln, die bei nur mikroskopischer Untersuchung ohne Probe mit dem Millonschen Reagens das Vorhandensein von Tyrosin vermuten lassen könnten.

β-Disulfid-α-bisdiazo-dipropionsäure-dimethylester,

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CN_2.CO_2CH_3 \\ | \\ S.CH_2.CN_2.CO_2CH_3 \end{array}$$

Cystin wurde nach dem Verfahren von E. Fischer und Suzuki[1]) in salzsauren Cystindimethylester übergeführt. Dieser bildete, aus der konzentrierten Lösung in Methylalkohol durch Zusatz von trockenem Äther gefällt, weiße Nadeln vom angegebenen Schmp. 162° und der erwarteten Zusammensetzung.

0,0738 g gaben 0,0616 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_2S_2$, 2 HCl (341):		Gefunden:
Cl	20,82	20,65 %.

5 g reiner salzsaurer Cystindimethylester wurden in wenig eiskaltem Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und eine konzentrierte Lösung von 2,5 g Natriumnitrit hinzugefügt. Auf tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure trat bei 0° noch keine Reaktion ein; erst bei 8° wurde dieselbe be-

[1]) Ber. 38, 619 (1905); Z. f. physiol. Chem. 45, 405 (1905).

merkbar, indem die ätherische Schicht beim Umschütteln sich gelb färbte. Durch weiteren tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde die Reaktion zu Ende gebracht. Die ätherischen Auszüge wurden mit Soda und Wasser gewaschen und mit einer gesättigten Lösung von Barythydrat 24 Stunden lang in der Kälte unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Die ätherische Lösung wurde von der wäßrigen, in der sich Barytsalze abgesetzt hatten, getrennt, filtriert und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterblieb β-Disulfid-α-bisdiazodipropionsäuredimethylester als dunkelgelbes, dickes Öl von unangenehmem, mercaptanartigem Geruch. Dieses Rohprodukt zeigte sehr lebhaft die charakteristischen Reaktionen der fetten Diazoester mit Jod und verdünnten Mineralsäuren, enthielt aber bestenfalls nur bis zur Hälfte der erwarteten Menge Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege.[1])

I. 0,1403 g gaben 6,5 ccm N bei 19° und 772 mm.
II. 0,0711 g gaben 4,9 ccm N bei 20° und 760 mm.

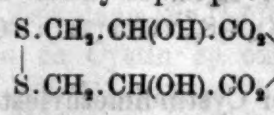
Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas.

III. 0,1304 g gaben 9,1 ccm N bei 18° und 750 mm.
IV. 0,1105 g gaben 8,4 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4N_4S_2$ (290):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
N	19,31	5,38	7,85	7,91	8,59 %.

Eine weitere Reinigung des rohen Diazoesters durch Destillation mit Wasserdampf über Barythydrat[2]) war leider nicht möglich, da die Verbindung hierbei Schwefelbarium abspaltet.

β-Disulfid-α-dioxydipropionsaures Calcium,



Salzsaurer Cystindimethylester wurde wie oben, aber in verdünnter wäßriger Lösung und ohne Überschichten mit Äther

[1]) Die völlige Abspaltung des Diazostickstoffs erforderte längeres Kochen mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure.

[2]) Vgl. Curtius u. Müller, Ber. 37, 1263 (1904).

mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Natriumnitrit unter Kühlung behandelt, die grüngelbe, trübe Flüssigkeit 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und schließlich 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Dabei war starke Stickstoffentwicklung zu beobachten. Die Lösung wurde nunmehr mit überschüssigem frisch gefälltem Calciumcarbonat 5 Minuten lang gekocht, filtriert und auf dem Wasserbade bis zum dicken Sirup eingedampft. Dieser wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sich β-disulfid-α-dioxydipropionsaures Calcium als fester Niederschlag abschied. Das Salz wurde nochmals aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol ausgefällt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Feines, sandiges Pulver.

0,0987 g gaben 0,0482 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_8O_6S_2Ca$ (280):		Gefunden:
Ca	14,28	14,36 % .

Das entsprechende Bariumsalz wurde von Neuberg und Ascher[1]) aus Cystin durch Einwirkung von Bariumnitrit in schwefelsaurer Lösung dargestellt und weiter auch in die freie β-Disulfid-α-dioxydipropionsäure (Desaminocystin) übergeführt.

Dibenzoyl-cystin-diäthylester,

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2C_2H_5 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Das bekannte Verfahren zur Darstellung von Dibenzoyl-cystin[2]) wurde in folgender Weise zweckmäßig abgeändert:

24 g Cystin wurden in einer kalten Lösung von 8,5 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser gelöst und mit 90—100 g Natriumbicarbonat versetzt. Zu der Mischung wurden in kleinen Portionen 56 g (4 Mol.) Benzoylchlorid zugegeben und auf der Maschine 4—5 Stunden bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid geschüttelt. Die eine breiige Masse enthaltende Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, zur Lösung des Chlornatriums etwas mit Wasser

[1]) Biochem. Ztschr. 1, 380 (1906); 5, 451 (1907).

[2]) Goldmann u. Baumann, Z. f. physiol. Chem. 12, 254 (1888); Brenzinger, Z. f. physiol. Chem. 16, 572 (1892).

verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und auf Ton getrocknet. Durch Ausziehen mit kaltem Benzol wurde das Produkt von Benzoesäure befreit, wieder abgesaugt, mit Benzol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 85 bis 90% der Theorie. Dibenzoylcystin krystallisiert aus heißem absolutem Alkohol in feinen Schuppen, leichter aber aus heißem Aceton in büschelförmigen Nadeln. Diese zeigten den angegebenen Schmp. 180—181°. Aus wenig verdünntem heißem Alkohol scheidet sich der Körper gelatinös aus.

0,1860 g gaben 10,3 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{20}O_6N_2S_2$ (448):		Gefunden:
N	6,25	6,31 %.

Zur Überführung in den bisher noch nicht beschriebenen Dibenzoylcystindiäthylester wurden 10 g der fein gepulverten Dibenzoylverbindung in 150 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter fortwährendem Schütteln trockener Chlorwasserstoff bis zur Lösung eingeleitet. Etwaige Verunreinigungen wurden abfiltriert und das Filtrat im Eisschrank 6—12 Stunden lang stehen gelassen. Die abgeschiedene krystallinische Masse ward stark abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Der Ester ist in kaltem wie in heißem Wasser kaum löslich. In warmem Alkohol löst er sich auf. Aus verdünntem Alkohol scheidet er sich leicht gelatinös ab. Am besten krystallisiert man das Produkt aus heißem Essigester unter Zusatz von Aceton um. Man erhält so feine, blendend weiße Nadeln vom Schmp. 185—186°.

I. 0,1357 g gaben 0,2853 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.
0,2481 g gaben 12 ccm N bei 18° und 750 mm.
II. 0,1536 g gaben 0,3243 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{28}O_6N_2S_2$ (504):	Gefunden: I.	II.
C	57,14	57,34	57,58 %
H	5,56	5,44	6,09 „
N	5,56	5,49	— „ .

Dibenzoyl-cystin-dimethylester,

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2CH_3 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2CH_3 \end{array}$$

Wurde analog obigem Äthylester aus Dibenzoylcystin (3 g) und über Calciumspänen fraktioniertem Methylalkohol (50 ccm)

durch Einleiten gasförmiger, trockener Salzsäure dargestellt und aus Aceton umkrystallisiert. Dibenzoylcystindimethylester zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Äthylester und bildet weiße Nadeln, die bei 192—193° schmelzen.

0,2260 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6N_2S_2$ (476):	Gefunden:
N 5,88	5,92 %.

Dibenzoyl-cystin-dihydrazid,

$$\begin{matrix} S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2 \end{matrix}$$

2 g fein gepulverter Dibenzoylcystindiäthylester wurden in einer Reibschale mit überschüssigem Hydrazinhydrat (1 g) innig verrieben. Die Masse erwärmte sich und nahm eine gelbliche Farbe an. Der erhaltene Brei wurde über Kali und Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator längere Zeit stehen gelassen, um unverändertes Hydrazinhydrat zu entfernen. Das Hydrazid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in heißem Anilin und scheidet sich daraus beim Erkalten als feine, krystallinische Masse vom Schmp. 206—207° ab.

0,1239 g gaben 20,0 ccm N bei 25° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_4N_6S_2$ (476):	Gefunden:
N 17,65	17,69 %.

Dibenzalverbindung. 2 g Dihydrazid und 1 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden zuerst auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt und dann vorsichtig auf freier Flamme noch etwas höher erhitzt. Das erkaltete erstarrte Produkt wurde auf Ton gestrichen, mit Alkohol und Äther gut gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Weißes Pulver. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Schmp. 228 bis 230°. Beim Übergießen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet die Verbindung schon in der Kälte Benzaldehyd ab.

0,1350 g gaben 16,2 ccm N bei 25° und 760 mm.

Berechnet für $C_{34}H_{32}O_4N_6S_2$ (652):	Gefunden:
N 12,88	13,32 %

Dibenzoyl-cystin-diazid,

$S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.N_3$

$S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.N_3$

1 g Dibenzoylcystindihydrazid ward in 1 Liter heißem Wasser durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht. Vom Unlöslichen wurde abfiltriert und die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Eine entstandene Trübung, vermutlich von schwer löslichem sekundärem Hydrazid, ward abfiltriert, das Filtrat auf 0° abgekühlt und 5 ccm Eisessig und die berechnete Menge Natriumnitrit in wäßriger Lösung zugefügt. Das Azid fiel sofort als weiße Masse aus, die abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Bei einem zweiten Versuch wurden 5 g Dihydrazid mit 20 ccm n-Salzsäure zusammengerieben, die dicke Emulsion mit 300 ccm Wasser verdünnt und bei 0° unter Turbinieren mit einer konzentrierten Lösung von 1,5 g Natriumnitrit versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde die ausgeschiedene weiße, schaumige Masse abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte zeigten bei der Analyse einen Mindergehalt an Stickstoff.

Einwirkung von Alkohol und Wasser. Auch die so unter Stickstoffentwicklung entstehenden Verbindungen konnten nicht rein erhalten werden. Der aus dem Azid durch Erwärmen mit Wasser dargestellte Harnstoff war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmolz unter Zersetzung gegen 178°.

Dihippuryl-cystin,

$S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO_2H$

$S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO_2H$

8 g frisch bereitetes Hippurazid werden unter kräftigem Turbinieren in eine Lösung von 5 g Cystin in Normalnatronlauge bei 20—30° nach und nach eingetragen. Die Lösung muß stets alkalisch bleiben. Von einer geringen Trübung wird abfiltriert und die stark gekühlte Flüssigkeit unter Rühren

tropfenweise mit überschüssiger Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff scheidet sich eine weiße Masse aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Das Produkt wird mit heißem Essigester behandelt, wobei Dihippurylcystin in Lösung geht. Das Filtrat wird mit warmem Aceton bis zur Trübung versetzt und die zuerst abgeschiedene Substanz, welche die Verunreinigungen enthält, schnell abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt dann beim Erkalten reines Dihippurylcystin aus. Die Ausbeute beträgt 85—90% der Theorie. Dihippurylcystin bildet sehr kleine, kugelige, farblose Aggregate. Es ist löslich in Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser, Aceton, Benzol und Äther.

0,0942 g gaben 0,1765 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
0,0507 g gaben 4,4 ccm N bei 14° und 760 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{26}O_6N_4S_2$ (562):		Gefunden:
C	51,24	51,10%
H	4,62	4,95 „
N	9,96	10,16 „ .

Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen ganz allmählich: Sie beginnt schon gegen 65° zu sintern, bläht sich gegen 120° stark auf und färbt sich über 160° dunkelbraun unter völliger Zersetzung. Ähnlich verhalten sich beim Schmelzen nach den Beobachtungen von E. Fischer und Suzuki[1]) auch andere Polypeptide des Cystins.

Dihippuryl-cystin-dimethylester,

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO_2CH_3 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO_2CH_3 \end{array}$$

10 g Dihippurylcystin werden in 30 ccm über Calciumspäne destillierten Methylalkohol gebracht und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Bei häufigem Schütteln geht die Substanz in Lösung. Man filtriert von etwa ungelöst Gebliebenem schnell ab und läßt das Filtrat im Eisschrank 12 Stunden lang stehen. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute 8 g. Der Ester ist in Wasser

[1]) Ber. 37, 4575 (1904).

schwer, in warmem Äthylalkohol leichter löslich, scheidet sich aber daraus als Gallerte ab. Dagegen krystallisiert er schön aus Essigester, Aceton oder absolutem Methylalkohol. Man erhält aus letzterem die Verbindung in feinen, weißen, glänzenden Nadeln, die bei 113° schmelzen.

0,2922 g gaben 0,5561 g CO_2 und 0,1431 g H_2O.
0,1245 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{30}O_8N_4S_2$ (590):		Gefunden:
C	52,88	51,90 %
H	5,08	5,44 „
N	9,49	9,41 „ .

Dihippuryl-cystin-dihydrazid,

$$\begin{matrix} S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2 \end{matrix}$$

10 g obigen Dimethylesters werden in 30 ccm warmem absolutem Alkohol gelöst, 2 g Hydrazinhydrat zugefügt und noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen, krystallinischen Masse, die nach 12 stündigem Stehen abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen wird. Das Hydrazid bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in Äthyl- oder Methylalkohol etwas leichter löslich ist. Von warmem Anilin oder Nitrobenzol wird es leicht aufgenommen und scheidet sich daraus gelatinös ab. Es schmilzt nach vorangegangenem Sintern unter völliger Zersetzung gegen 160—162°.

0,1527 g gaben 25,5 ccm N bei 13° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{30}O_6N_8S_2$ (590):		Gefunden:
N	18,98	19,24 %.

Dibenzalverbindung. Ein wäßrige Lösung des Dihydrazids wird mit der berechneten Menge frisch destillierten Benzaldehyds geschüttelt. Das ausgeschiedene weiße, flockige Produkt wird abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gut gewaschen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther sehr schwer löslich. Sie sintert gegen 160° zusammen und schmilzt unter Zersetzung gegen 180°.

0,1629 g gaben 20,5 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{38}O_6N_8S_2$ (766):		Gefunden:
N	14,62	14,51 %.

Diacetonverbindung. Das Dihydrazid wird mit überschüssigem trockenem Aceton 3—4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die abgesaugte Masse wird mit Aceton und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Weißes Pulver, das mit verdünnten Säuren äußerst leicht Aceton abspaltet und bei 152—153° schmilzt.

0,1258 g gaben 18,2 ccm N bei 15° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{38}O_6N_8S_2$ (670):	Gefunden:
N 16,72	16,64 %.

Dihippuryl-cystin-diazid,

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO.N_3 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO.N_3 \end{array}$$

4,5 g Dihippurylcystindihydrazid werden durch 15 ccm n-Salzsäure und 100 ccm Wasser in Lösung gebracht, eine vermutlich von unlöslichem sekundärem Hydrazid herrührende Trübung abfiltriert, die Lösung auf 0° abgekühlt und auf einmal eine konzentrierte Lösung von 1,4 g Natriumnitrit hinzugefügt. Nach einigen Sekunden scheidet sich das Azid ohne Gasentwicklung als weiße Masse aus. Man läßt noch eine Stunde lang bei 0° stehen, saugt ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser aus und trocknet auf Ton über Schwefelsäure und Kali im Vakuum. Das Produkt schmilzt gegen 95—97° unter Zersetzung. Es bildet eine weiße, etwas rosa gefärbte Masse und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, dagegen leicht in Alkohol.

Urethan aus Dihippurylcystindiazid,

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).NH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).NH.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

3 g frisch bereitetes, aber gut getrocknetes Azid wurden in 25 ccm absoluten Alkohol eingetragen und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging im Verlauf einer Stunde fast alles in Lösung. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten weiße Flocken aus. Das Rohprodukt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Das reine Urethan bildet weiße Nädelchen vom Schmp. 168—169°, die in kaltem und warmem Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind.

0,1522 g gaben 0,2890 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,1017 g gaben 11,5 ccm N bei 13° und 740 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_8N_6S_2$ (648):		Gefunden:
C	51,85	51,79 %
H	5,55	5,79 „
N	12,96	12,95 „ .

Der aus dem Azid durch Erwärmen mit Wasser erhaltene Harnstoff ist in heißem Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten gelatinös ab. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Disulfid-diacetal, $(C_2H_5O)_2CH.CH_2.S.S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

6 g Bromacetal, durch Bromierung von Paraldehyd nach dem Verfahren von Freundler und Ledru[1]) bereitet, werden mit 30 ccm 2 n-Kaliumsulfhydratlösung (2 Mol. KSH) in einer Druckflasche eine Stunde lang auf dem Wasserbade und dann eine weitere Stunde im Chlorcalciumbad auf 120—125° erwärmt. Nach dieser Zeit hat sich ein starker, weißer, krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der hauptsächlich aus reinem Bromkalium besteht. Die schwach gelbe Flüssigkeit, welche das Mercaptolacetal

$$HS.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$$

enthält, wird mit n-HCl neutralisiert.

I. 6 g Bromacetal mit 30 ccm 2 n-KSH erforderten nach dem Erwärmen zur Neutralisation 32 ccm n-HCl, entsprechend einem Verbrauch von 2,02 g KSH; berechnet 2,19 g (1 Mol. KSH).

II. 8 g Bromacetal mit 37 ccm 2 n-KSH erforderten nach dem Erwärmen zur Neutralisation 36 ccm n-HCl, entsprechend einem Verbrauch von 2,74 g KSH; berechnet 2,92 g (1 Mol. KSH).

Nun wird die Flasche 20 Minuten lang evakuiert, um die kleine Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffs möglichst zu entfernen, sodann zuerst 4 g Natriumbicarbonat und hierauf zur Oxydation des Mercaptol- zum Disulfidacetal tropfenweise eine Lösung von Jod in Äther bzw. in Jodkalium zugesetzt. Die Jodfärbung verschwindet anfangs sofort, später wird die Mischung noch einige Zeit auf der Maschine geschüttelt. Die von überschüssigem Jod gefärbte Flüssigkeit wurde mit 2 n-Thiosulfatlösung titriert. Dabei ergab sich, daß etwa 66 % der berechneten Menge Jod bei der Reaktion verbraucht wurden.

[1]) Bull. soc. chim. [4] 1, 71 (1907).

I. Angewandt 3,81 g Jod in ätherischer Lösung; zurücktitriert mit 5 ccm 2 n-$Na_2S_2O_3$, entsprechend einem Verbrauch von 2,56 g Jod.

II. Angewandt 5,08 g Jod in Jodkaliumlösung; zurücktitriert mit 6,5 ccm 2 n-$Na_2S_2O_3$, entsprechend einem Verbrauch von 3,43 g Jod.

Das vorhandene Natriumbicarbonat bindet den freiwerdenden Jodwasserstoff, wodurch die Umkehrung der Reaktion oder auch eine Verseifung des Diacetals verhindert wird. Zur vollständigen Abscheidung des gebildeten Disulfiddiacetals versetzt man sodann mit eiskalter Chlorcalciumlösung und schüttelt mit Äther aus. Die ätherischen Extrakte werden mit ganz verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser gut gewaschen, mit etwas Chlorcalcium die Hauptmenge des Wassers entzogen und über geglühtem Natriumsulfat völlig getrocknet. Beim Fraktionieren im Vakuum geht unter 14 mm zwischen 140 bis 170° eine sehr geringe Menge eines gelben Öles über von schwachem, knoblauchartigem Geruch. Bei weiterem Erhitzen beginnt über 170° das Thermometer langsam zu sinken, indem nunmehr wieder bei niederer Temperatur ein braunes, scharf und unangenehm riechendes Öl in beträchtlicher Menge überdestilliert, das aber wahrscheinlich bereits ein Zersetzungsprodukt des erwarteten Diacetals darstellt. Zur Bereitung der weiter unten beschriebenen Kondensationsprodukte des Disulfiddiacetaldehyds konnte darum nur die geringe zwischen 140 bis 170° siedende Fraktion benutzt werden.

Disulfid-diacetaldehyd, $OCH.CH_2.S.S.CH_2.CHO$.

I. Darstellung aus den Aziden von Dibenzoyl- und Dihippurylcystin.

Die Azide wurden durch Kochen mit Wasser in die entsprechenden Harnstoffe übergeführt und diese durch Säuren hydrolysiert. Die reineren, mit Alkohol erhaltenen Urethane ließen sich schwieriger mit Säuren spalten. Erhitzt man die umgelagerten Produkte mit verdünnter Schwefelsäure im Reagensrohr, so erhält man nach einiger Zeit den charakteristischen, mercaptanartigen Geruch des Dialdehyds und die Flüssigkeit färbt sich prächtig dunkelblau. Die Lösung gibt mit Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin eine starke Trübung, die sich nach 24 Stunden als Öl zu Boden setzt; das von der Flüssigkeit getrennte Öl verharzt an der Luft.

Am besten verfährt man wie folgt: 1 g Harnstoff wird in einer Reibschale mit wenig Wasser verrieben, in einen Fraktionierkolben gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt vorsichtig 2—3 Minuten und leitet darauf 15 Minuten lang Wasserdampf hindurch, wobei aller Dialdehyd leicht übergeht. Das Destillat ist opalisierend und farblos, der Rückstand im Fraktionierkolben stark blau gefärbt (Reaktion von Disulfiden).

II. Darstellung aus Disulfiddiacetal.

1 g von dem zwischen 140—170° siedenden Diacetal wird zur Hydrolyse im Reagensrohr mit 10 ccm Eisessig und ein paar Tropfen Wasser 4—6 Minuten auf 80° erhitzt. Gegen Ende der Operation bräunt sich die helle Flüssigkeit.

Aus den auf beiden Wegen erhaltenen verdünnten wäßrigen Disulfiddialdehydlösungen wurden getrennt Kondensationsprodukte mit Hydrazinen dargestellt und miteinander verglichen. Die hydrolysierte Lösung des Diacetals lieferte reichlichere Mengen von Hydrazonen, als das nach I aus den Harnstoffen gewonnene Destillat, das nur wenig Aldehyd enthielt.

Disulfiddiacetaldehyd und Phenylhydrazin geben, wie schon erwähnt, ölige, zur Untersuchung wenig einladende Produkte.

Disulfiddiacetaldehyd und Oxamhydrazid liefern einen unlöslichen, weißen Niederschlag, der bei 280° noch nicht schmilzt. Bei drei Verbrennungen wurde 2—$2^1/_2$% Stickstoff weniger gefunden, als sich für das erwartete Dihydrazon berechnet.

Disulfiddiacetaldehyd und m-Nitrobenzhydrazid. Man löst 1,5 g m-Nitrobenzhydrazid in siedendem Alkohol und trägt die Lösung schnell unter lebhaftem Umschütteln in etwa 400 ccm Wasser ein. Die Flüssigkeit muß bei längerem Stehen klar bleiben. Ein etwa sich bildender geringer Niederschlag wird abfiltriert. Fügt man nunmehr eine Lösung von Disulfiddiacetaldehyd (aus 1 g Diacetal) in 200 ccm verdünnter Essigsäure hinzu, so entsteht eine starke Trübung, die sich beim Schütteln in einen weißen Niederschlag verwandelt. Er wird abfiltriert, in heißem Alkohol gelöst, durch Zusatz von Wasser wieder gefällt und getrocknet. Das Produkt bildet ein weißes,

sandiges Pulver ohne deutliche Krystallform, das in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol, Pyridin und Nitrobenzol aber löslich ist und unter völliger Zersetzung gegen 185° schmilzt.

Die Bestimmungen des Schwefel- und Stickstoffgehaltes, nach verschiedenen Methoden ausgeführt, gaben keine auf ein Dihydrazon gut stimmende Zahlen.

Disulfid-diacetaldehyd-di-p-nitrophenylhydrazon, $NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.CH_2.S.S.CH_2.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$.

2 g Disulfiddiacetal werden mit 15 ccm Eisessig und ein paar Tropfen Wasser einige Minuten auf 70—80° erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird vorsichtig in 300 ccm Wasser gegossen und unter Schütteln eine alkoholische Lösung von 2 g p-Nitrophenylhydrazin allmählich hinzugefügt. Nach einigen Minuten findet starke Trübung statt, und bald scheiden sich gelbe Flocken aus. Man saugt nach 24 stündigem Stehen ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das Produkt wird zur Reinigung in siedendem Äther gelöst, wobei eine geringe Menge einer unlöslichen Substanz zurückbleibt, und durch Zusatz von Petroläther bis zur Trübung nach einiger Zeit in ziegelroten Flocken wieder ausgefällt. Die Substanz bildet ein gelbrotes Pulver ohne deutliche Krystallformen vom Schmp. 176—177°. Sie ist in der Hitze leicht löslich in Aceton, Äther und Pyridin, etwas schwerer in Äthyl- und Methylalkohol, dagegen unlöslich in Benzol und Petroläther. Die Bestimmungen des Stickstoffs und Schwefels gelangen auch bei diesem Dihydrazon erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten. Für den Stickstoff wurden die besten Zahlen beim Verbrennen mit Bleichromat erhalten. Der Schwefelgehalt wurde nach dem für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit von Dennstedt und Hassler[1]) angegebenen Verfahren ermittelt durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom bei Gegenwart von Platin und Absorption der entstehenden Oxyde des Schwefels mittels calcinierter Soda.

0,2072 g gaben 35,2 ccm N bei 20° und 753 mm.
0,1108 g gaben 0,1210 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_6S_2$ (420):		Gefunden:
N	20,00	19,17 %
S	15,24	15,00 „ .

[1]) Z. f. angew. Chem. 18, 1562 (1905).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Bromide Schiffscher Basen;

von

Hartwig Franzen, Henryk Wegrzyn und **Meer Kritschewsky.**

Durch die Arbeiten von Hartwig Franzen zusammen mit Adolf Eidis[1]), Alfred Henglein[2]) und Erling Aaslund[3]) konnte, anschließend an eine Beobachtung von Hantzsch, gezeigt werden, daß die Bromide Schiffscher Basen, z. B. das Benzylidenanilindibromid, unter dem Einfluß gewisser Mittel — Kochen mit Alkohol, Einwirkung von Pyridin — eine Umlagerung erleiden, wobei aus dem erwähnten Körper Benzyliden-4-bromanilin entsteht.

Gelegentlich dieser Untersuchungen hatten sich einige Unstimmigkeiten ergeben. Es zeigte sich, daß die Dibromide vielfach einen höheren Bromgehalt als den berechneten besaßen, und daß sie bei der Umlagerung öfters keine reinen Bromkörper, sondern Gemische von mehreren gaben. So entstand aus dem Benzyliden-4-bromanilindibromid regelmäßig ein Gemisch von 2,4-Dibrom- und von 2,4,6-Tribromanilin, und gelegentlich wurde aus dem Benzylidenanilindibromid neben 4-Bromanilin auch noch 2,4-Dibromanilin erhalten. Diese Umstände deuteten darauf hin, daß bei der Bromierung der Schiffschen Basen neben den Dibromiden auch noch höher bromierte Produkte entstehen. Um vielleicht solche Körper in reinem Zustande fassen zu können, wurde die Bromierung der Schiffschen Basen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **88**, 755 (1913).
[2]) Dies. Journ. [2] **91**, 245 (1915).
[3]) Dies. Journ. [2] **95**, 160 (1917).

Die Schiffsche Base — Benzylidenanilin oder Benzyliden-p-toluidin — wurde in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst, die Lösung durch Eis gekühlt und das Brom langsam unter Rühren in verdünntem oder unverdünntem Zustande eingetragen; auf ein Molekül Schiffscher Base kam jedesmal ein Molekül Brom zur Anwendung. Das abgeschiedene Additionsprodukt wurde abgesaugt, mit dem betreffenden Lösungsmittel gewaschen, getrocknet und analysiert. Es zeigte sich, daß je nach dem angewandten Lösungsmittel verschiedene Produkte erhalten werden und zwar hauptsächlich solche, die auf ein Molekül Schiffscher Base 2 oder 3 Atome Brom enthalten. Gelegentlich entstanden auch Körper mit höherem oder niedrigerem Bromgehalt.

Benzylidenanilin gab in ätherischer Lösung auf Zusatz von unverdünntem Brom Tribromid, während aus der Mutterlauge Dibromid ausfiel. Wurde das Brom mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, dann wurde ein Gemisch von viel Dibromid mit wenig Tribromid erhalten. Benzyliden-p-toluidin lieferte in demselben Lösungsmittel auf Zusatz von unverdünntem Brom ebenfalls Tribromid, auf Zusatz von mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom hauptsächlich Tribromid, gemischt mit wenig Dibromid.

In Schwefelkohlenstofflösung entstand aus Benzylidenanilin Dibromid und aus Benzyliden-p-toluidin Tribromid. Die gleichen Körper wurden aus Benzollösung erhalten. Merkwürdig waren die Farbenerscheinungen bei der Bromierung in Benzollösung. Während das Benzylidenanilindibromid gewöhnlich eine lehmgelbe Farbe besitzt, war das aus Benzollösung erhaltene ziegelrot. Die Benzollösung des Benzyliden-p-toluidins ließ auf Zusatz der ersten Tropfen Bromlösung einen gelben Niederschlag fallen, der sich aber rasch in einen roten Körper verwandelte. War ungefähr die Hälfte der Bromlösung hinzugeflossen, dann schlug die Farbe in Gelb um. Dieser Farbenwechsel war die Veranlassung, die Bromierung des Benzyliden-p-toluidins mit der Hälfte der sonst angewandten Brommenge durchzuführen. Der so gewonnene Körper war ein ziegelrotes Pulver, dessen Bromgehalt zwischen dem eines Monobromids und dem eines Dibromids lag.

Die Chloroformlösung des Benzylidenanilins lieferte ein

Gemisch von Dibromid und Tribromid. Eigentümlich war das Verhalten des Benzyliden-p-toluidins bei der Bromierung in dem eben erwähnten Lösungsmittel. Aus einer ziemlich verdünnten Lösung (19,5 g in 200 ccm Chloroform) fiel nach Zusatz des gesamten Broms überhaupt kein Niederschlag aus, erst auf Zusatz von Äther wurde ein dickes, gelbes Öl erhalten. Aus einer doppelt so konzentrierten Lösung schieden sich bei mehrstündigem Stehen geringe Mengen gelber, krystalliner Krusten ab, deren Bromgehalt noch über dem eines Tetrabromids lag. Aus einer noch konzentrierteren Lösung fiel sofort ein ziegelrotes Pulver aus, dessen Bromgehalt auf ein Gemisch von Di- und Tribromid hindeutete.

In Ligroinlösung lieferten Benzylidenanilin und Benzyliden-p-toluidin Produkte, deren Bromgehalt geringer war, als der der Dibromide.

Bei der Bromierung in Eisessiglösung schließlich wurde aus Benzylidenanilin ein Körper von noch geringerem Bromgehalt abgeschieden.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, daß die einwandfreiesten Körper, d. h. entweder reines Dibromid oder reines Tribromid, aus Äther oder Schwefelkohlenstofflösung erhalten werden; alle anderen untersuchten Lösungsmittel liefern entweder Gemische dieser beiden Körper oder Produkte mit geringerem oder höherem Bromgehalt. Reines Benzyliden-p-toluidindibromid wurde überhaupt nicht erhalten.

Es fragt sich nun, was für eine Konstitution den Tribromiden zukommt. Den Dibromiden, z. B. dem Benzylidenanilindibromid, darf wohl ohne weiteres eine Konstitutionsformel zugeschrieben werden, in welcher die beiden Bromatome die Stelle der doppelten Bindung einnehmen; also

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}}—C_6H_5 \quad .$$

Weiter ist anzunehmen, daß der Bildung des Tribromids die des Dibromids vorangeht; daraus folgt, daß in dem ersteren zwei Bromatome ebenfalls die Stelle der doppelten Bindung besetzen, und es bleibt noch übrig, die Stellung des dritten Bromatoms aufzusuchen.

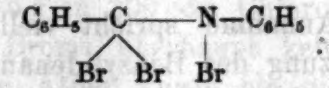
Die am nächsten liegende Annahme ist nun die, daß das

dritte Bromatom ein Wasserstoffatom ersetzt hat. Als solche ersetzbaren Wasserstoffatome kommen nur das in der Seitenkette vorhandene oder ein Kernwasserstoffatom in Betracht. Für die letztere Annahme spricht vielleicht der Umstand, daß bei der Zersetzung des Benzylidenanilintribromids durch siedenden Alkohol neben anderen Körpern Dibromanilin und aus Benzyliden-p-toluidintribromid Dibrom-p-toluidin erhalten wird.

Dagegen sprechen aber die Erfahrungen, die bei der Untersuchung des Benzylidenbenzylamintribromids gemacht wurden. Läßt man auf eine Lösung von 1 Mol. Benzylidenbenzylamin 2 Mol. Brom einwirken, dann scheidet sich ziegelrotes, krystallines Benzylidenbenzylamintribromid ab. Wird dieses mit kaltem alkoholischem Ammoniak behandelt, dann lassen sich als Reaktionsprodukte Benzylamin, Benzonitril und Bromwasserstoff nachweisen, und zwar wurden aus 60 g Tribromid 12,4 g Benzylamin und 7 g reines, zweimal fraktioniertes Benzonitril erhalten. Wenn man nun annimmt, daß bei der Reaktion 1 Mol. Benzylamin gebildet wird, müßten 14,8 g entstehen. Zieht man die bei der Verarbeitung des Reaktionsgemenges unvermeidlichen Verluste in Betracht, so dürfte die obige Annahme stimmen. Entsteht bei dieser Reaktion 1 Mol. Benzonitril, dann müßten 14,2 g gebildet werden, während nur 7 g erhalten wurden. Nun gehen bei der Aufarbeitung und bei der zweimaligen Destillation natürlich große Mengen verloren, so daß die erhebliche Differenz weiter nicht verwunderlich ist. Man darf also wohl annehmen, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylidenbenzylamintribromid 1 Mol. Benzylamin und 1 Mol. Benzonitril gebildet werden, und daß sämtliches Brom in Form von Bromwasserstoff abgespalten wird. Das dritte Bromatom ist also nicht in einen der beiden Kerne eingetreten, sondern hat seinen Platz in der Seitenkette, denn sonst müßte Brombenzylamin oder Brombenzonitril entstanden sein.

Da es nun wahrscheinlich ist, daß das Benzylidenbenzylamintribromid und die Tribromide des Benzylidenanilins und des Benzyliden-p-toluidins gleiche Konstitution haben, dürfte auch bei diesen beiden letzteren der Sitz des dritten Bromatoms in der Seitenkette sein.

Hat das dritte Bromatom ein Wasserstoffatom substituiert, dann kommt für das Benzylidenanilintribromid nur folgende Formel in Betracht:



Gegen diese Formulierung spricht aber der Umstand, daß bei der Zersetzung des Körpers durch Alkohol neben anderen Körpern Dibromanilin entsteht, denn die Wanderung eines Bromatoms von einem Seitenkettenkohlenstoff in den Kern ist sehr unwahrscheinlich.

Es bleibt also nur noch die Annahme übrig, daß das dritte Bromatom in irgend einer Weise an die Seitenkette angelagert ist. Durch Elementaranalyse läßt sich das natürlich nicht ermitteln, da die hier in Betracht kommenden Differenzen viel zu gering sind. Für eine additionelle Bindung des dritten Bromatoms spricht auch der Umstand, daß bei der Darstellung des Tribromids des Benzylidenanilins und des Benzyliden-p-toluidins fast das gesamte Brom in Form von Tribromid abgeschieden wird. Diese Tatsache läßt sich schwer mit der Annahme der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom in Einklang bringen.

Es fragt sich nun weiter, wo das dritte Bromatom additionell gebunden ist. Die nächstliegende Annahme ist wohl die, daß es an das Stickstoffatom getreten ist, da wir ähnliche Körper, die Perhaloide tertiärer Basen, schon kennen.

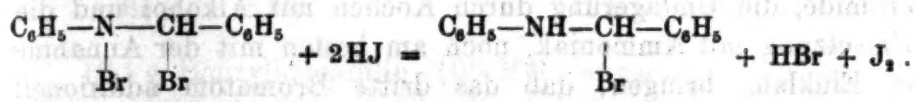
Wenn das dritte Bromatom additionell gebunden ist, müßte sich diese Bindungsweise in dem Verhalten der Tribromide gegenüber Jodwasserstoffsäure zeigen. Es ist bekannt, daß Halogenamine mit am Stickstoff gebundenem Halogen bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zum Amin reduziert werden, während auf jedes Atom am Stickstoff gebundenen Halogens 1 Mol. Jod in Freiheit gesetzt wird:

$$R{-}NH{-}Cl + 2HJ = R{-}NH_2 + HCl + J_2;$$

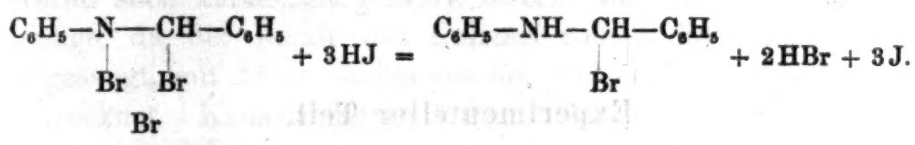
$$R{-}NCl_2 + 4HJ = R{-}NH_2 + 2HCl + 2J_2.$$

Das in Freiheit gesetzte Jod läßt sich titrieren, und man kann so die Menge des an Stickstoff gebundenen Halogens quantitativ bestimmen. Es ist nun zu erwarten, daß die

Bromide Schiffscher Basen, in denen ja Brom ebenfalls an Stickstoff gebunden ist, sich genau so verhalten, und zwar muß auf 1 Mol. Benzylidenanilindibromid 1 Mol. Jod in Freiheit gesetzt werden:



Von den Tribromiden muß, wenn das dritte Bromatom additionell gebunden ist, mehr Jod abgeschieden werden, und zwar auf ein Molekül 3 Atome Jod:



Wird Benzylidenanilindibromid mit wäßrig-alkoholischer Jodwasserstofflösung — mit wäßriger tritt keine Reaktion ein — übergossen, dann scheidet sich tatsächlich Jod ab, aber bei weitem nicht die berechnete Menge; es wurden anstatt der berechneten 23,44% nur 2,73% gefunden. Dieses Minus an Brom läßt sich darauf zurückführen, daß der größte Teil des Dibromids, bevor Reaktion mit dem Jodwasserstoff eintreten kann, in das Hydrobromid des Benzyliden-4-bromanilins umgelagert wird. Wird Benzylidenanilintribromid in derselben Weise mit Jodwasserstoff behandelt, dann wird erheblich mehr Jod abgeschieden, und zwar annähernd so viel, als wenn 1 Atom Brom an Stickstoff gebunden ist. Ähnlich verhält sich das Benzyliden-p-toluidintribromid, wenn auch hier die in Freiheit gesetzten Mengen Jod etwas geringer sind. Auch in diesen beiden letzten Fällen läßt sich das fehlende Jod auf eine vor Eintritt der Reaktion mit Jodwasserstoff erfolgende Umlagerung zurückführen. Beim Benzylidenbenzylamintribromid wird genau so viel Jod abgeschieden, wie einem am Stickstoff gebundenen Bromatom entspricht. Die Menge des abgeschiedenen Jods stimmt also auch in diesem Falle nicht mit der Annahme überein, daß das dritte Bromatom additionell gebunden ist. Eine Umlagerung erscheint in diesem Falle ausgeschlossen, da Benzylidenbenzylamintribromid sich bei schnellem Arbeiten unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisieren läßt. Das Verhalten des letzteren

Körpers gegen Jodwasserstoffsäure deutet darauf hin, daß das dritte Bromatom fester gebunden ist, als das am Stickstoff sitzende.

Im übrigen lassen sich die sonstigen Reaktionen der Tribromide, die Umlagerung durch Kochen mit Alkohol und die Umsetzung mit Ammoniak, noch am besten mit der Annahme in Einklang bringen, daß das dritte Bromatom additionell gebunden ist. Über die genauere Konstitution der Tribromide müssen weitere Untersuchungen, die nach Beendigung des Krieges angestellt werden sollen, Aufschluß geben.

Experimenteller Teil.

Bromierung in ätherischer Lösung.

Benzylidenanilin.

90 g Benzylidenanilin (500 MM) wurden in 1 Liter trockenem Äther gelöst, durch Eis gekühlt und langsam innerhalb einer Stunde 80 g Brom (500 MM) unter fortwährendem Rühren hinzutropfen gelassen. Es fiel ein dicker, gelber Niederschlag aus, der sofort nach Zusatz des Broms abgesaugt, mit trockenem Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Intensiv gelbes, krystallines Pulver, welches bei 156 bis 157° unter Zersetzung schmolz. Ausbeute 92 g.

I. 0,4768 g gaben 13,9 ccm N bei 20° und 754 mm.
0,3548 g gaben 0,4782 g AgBr.
II. 0,3273 g gaben 9,8 ccm N bei 20° und 754 mm.
0,2218 g gaben 0,2984 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	3,34	3,29	3,38 %
Br	56,98	57,36	57,33 „

Aus dem Filtrat von den ersten 92 g fiel sofort ein citronengelber Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Citronengelbes Pulver, welches bei 203—207° schmolz. Ausbeute 20 g.

I. 0,1398 g gaben 0,1574 g AgBr.
II. 0,1030 g gaben 0,1161 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	46,89	47,91	47,97 % .

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm absolutem Äther gelöst, durch Eis gekühlt und langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Nach Zusatz der Bromlösung wurde noch kurze Zeit gerührt, 50 ccm absoluter Äther hinzugefügt, da der Inhalt des Kolbens vollständig erstarrt war, abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Kanariengelbes Pulver. Ausbeute 26,5 g.

I. 0,3821 g gaben 13,9 ccm N bei 16° und 750 mm.
0,2752 g gaben 0,3148 g AgBr.
II. 0,4298 g gaben 15,7 ccm N bei 17° und 756 mm.
0,2438 g gaben 0,2767 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	4,11	4,16	4,18 %
Br	46,89	48,65	48,36 „ .

Benzyliden-p-toluidin.

78 g Benzyliden-p-toluidin (400 MM) wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst, mit Eis gekühlt und innerhalb einer halben Stunde unter fortwährendem Rühren 64 g Brom (400 MM) hinzutropfen gelassen. Nachdem alles Brom eingetragen war, hatte sich eine reichliche Menge eines krystallinen Pulvers abgeschieden; die überstehende ätherische Lösung war rotbraun gefärbt; sie ließ bei weiterem Stehen noch eine reichliche Menge feiner Nädelchen fallen. Abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Tiefgelbes, krystallines Pulver, welches unter Zersetzung bei 168—169° schmolz. Ausbeute 88 g.

I. 0,2841 g gaben 7,9 ccm N bei 18° und 760 mm.
0,2598 g gaben 0,3354 g AgBr.
II. 0,6530 g gaben 16,4 ccm N bei 18° und 760 mm.
0,1063 g gaben 0,1366 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
N	3,23	3,19	2,98 %
Br	55,14	54,94	54,69 „ .

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) in 200 ccm absolutem Äther gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Rötlichgelbes Pulver. Ausbeute 20,5 g.

I. 0,2745 g gaben 8,4 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,3014 g gaben 0,3776 g AgBr.
II. 0,2128 g gaben 7,0 ccm N bei 17° und 750 mm.
0,1469 g gaben 0,1848 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
N	3,23	3,47	3,66 %
Br	55,14	53,53	53,23 „ .

Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 33 g, entsprechend 96,7 % der berechneten.

I. 0,6040 g gaben 21,3 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,2825 g gaben 0,3135 g AgBr.
II. 0,7415 g gaben 26,5 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,1830 g gaben 0,2030 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	4,11	4,01	4,08 %
Br	46,89	47,23	47,21 „ .

Benzyliden-p-toluidin.

78 g Benzyliden-p-toluidin (400 MM) wurden in 800 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Eis gekühlt und unter fortwährendem Rühren langsam eine Lösung von 64 g Brom (400 MM) in 200 ccm Schwefelkohlenstoff hinzufließen gelassen.

Schon bei Zusatz der ersten Tropfen Bromlösung schied sich ein Niederschlag ab. Nachdem alle Bromlösung zugeflossen war, wurde noch 10 Minuten lang gerührt, dann abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Ausbeute 68 g.

Das Benzyliden-p-toluidintribromid ist ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird der Körper bei 76—80° braunrot und bei weiterer Steigerung der Temperatur rot; bei 165—170° schmilzt er zu einer klaren, rubinroten Schmelze; bei noch höherer Temperatur tritt Schwärzung ein.

I. 0,5913 g gaben 16,6 ccm N bei 18° und 751 mm.
0,2251 g gaben 0,2911 g AgBr.

II. 0,3534 g gaben 10,0 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,4558 g gaben 0,5908 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
N	3,23	3,14	3,20 %
Br	55,14	55,03	55,12 „ .

Das braungelbe Filtrat von Benzyliden-p-toluidintribromid ließ sofort einen krystallinen Niederschlag fallen. Nach vierstündigem Stehen abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Ausbeute 13,8 g. Goldglänzende, gelbe Blättchen, die sich bei 100° rot färben und bei 168—172° zu einer rubinroten Flüssigkeit schmelzen.

I. 0,3082 g gaben 8,8 ccm N bei 21° und 764 mm.
0,5336 g gaben 0,6870 g AgBr.

II. 0,2949 g gaben 8,3 ccm N bei 21° und 764 mm.
0,3020 g gaben 0,3889 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
N	3,23	3,25	3,20 %
Br	55,14	54,94	54,80 „ .

Aus dem Filtrat von dem krystallisierten Benzyliden-p-toluidintribromid fiel bei eintägigem Stehen nochmals ein krystalliner Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Gelbrote, glänzende Blättchen. Ausbeute 8 g.

I. 0,1886 g gaben 0,2229 g AgBr.
II. 0,0790 g gaben 0,0931 g AgBr.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{14}H_{13}NBr_2$:	$C_{14}H_{13}NBr_3$:	I.	II.
Br	45,02	55,14	50,30	50,15 %.

Bromierung in Benzollösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm Benzol gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 30 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ziegelrotes Pulver. Ausbeute 29 g.

I. 0,2504 g gaben 8,8 ccm N bei 17° und 762 mm.
0,1294 g gaben 0,1442 g AgBr.

II. 0,5551 g gaben 18,5 ccm N bei 16° und 761 mm.
0,2524 g gaben 0,2824 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{13}H_{11}NBr_2$:	I.	II.
N	4,11	4,06	3,87 %
Br	46,89	47,43	47,61 „ .

Benzyliden-p-toluidin.

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Benzol gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Schon durch die ersten Tropfen Bromlösung wurde ein gelber Niederschlag ausgefällt, dessen Farbe aber allmählich in Rot überging. Nachdem etwa die Hälfte der Bromlösung hinzugetropft war, wurde die Masse so dick, daß sie sich kaum umrühren ließ; bei weiterem Zusatz von Bromlösung wurde sie jedoch wieder dünnflüssiger, und die ziegelrote Farbe des Niederschlages ging in Gelb über. Abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Braungelbes Pulver. Ausbeute 19 g.

I. 0,4479 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 764 mm.
0,1007 g gaben 0,1294 g AgBr.

II. 0,5725 g gaben 16,8 ccm N bei 16° und 762 mm.
0,2794 g gaben 0,3600 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	3,23	3,22	3,43 %
Br	55,14	54,68	54,83 „ .

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Benzol gelöst, durch Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 8 g Brom (50 MM) in 25 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Schon die ersten Tropfen Bromlösung schieden einen Niederschlag ab, dessen Farbe bei weiterem Bromzufluß rot wurde. Abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 12 g.

I. 0,5741 g gaben 23,6 ccm N bei 17° und 761 mm.
0,2335 g gaben 0,1983 g AgBr.

II. 0,2828 g gaben 11,3 ccm N bei 18° und 762 mm.
0,2196 g gaben 0,1862 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr$:	$C_{14}H_{13}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	5,10	3,94	4,75	4,60 %
Br	29,07	45,02	36,14	36,08 „ .

Bromierung in Chloroformlösung.

Benzylidenanilin.

36,2 g Benzylidenanilin (200 MM) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst, mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine Lösung von 32 g Brom (200 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Dann wurde noch kurze Zeit gerührt, abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Hellgelbes Pulver. Ausbeute 29 g.

I. 0,7023 g gaben 28,0 ccm N bei 19° und 766 mm.
0,3905 g gaben 0,4855 g AgBr.

II. 0,3255 g gaben 19,0 ccm N bei 19° und 766 mm.
0,3119 g gaben 0,3874 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$:	$C_{13}H_{11}NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
N	4,11	3,34	4,59	4,54 %
Br	46,89	56,98	52,91	52,86 „ .

Es liegt also ein Gemisch von Benzylidenanilindibromid und Tribromid vor.

Benzyliden-p-toluidin.

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst, durch Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Während des Zutropfens der Bromlösung ging die anfangs hellgelbe Farbe der Lösung in eine braunrote über; ein Niederschlag schied sich nicht ab. Um das eventuell gebildete Additionsprodukt zu gewinnen, wurden 350 ccm absoluter Äther hinzugefügt; unter schwacher Erwärmung schied sich ein dickes, gelbliches Öl ab, welches beim Kühlen mit Eis teilweise erstarrte. Von einer Untersuchung wurde Abstand genommen.

39 g Benzyliden-p-toluidin (200 MM) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst, durch Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 32 g Brom (200 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Aus der braunroten Lösung schieden sich bei mehrstündigem Stehen allmählich gelbe, krystalline Krusten ab. Abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver. Ausbeute 4,8 g.

I. 0,2106 g gaben 9,1 ccm N bei 17° und 764 mm.
0,2492 g gaben 0,3952 g AgBr.
II. 0,3088 g gaben 11,1 ccm N bei 17° und 760 mm.
0,1910 g gaben 0,3052 g AgBr.
III. 0,2844 g gaben 10,4 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
N	2,74	5,01	4,14	4,23 %
Br	63,85	67,54	67,91	— „ .

78 g Benzyliden-p-toluidin (400 MM) wurden in 150 ccm Chloroform gelöst, durch Eis gekühlt und langsam unter Rühren 64 g Brom (400 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, hinzutropfen gelassen. Nach zwei Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Ziegelrotes Pulver, welches bei 144° unter Zersetzung schmolz. Ausbeute 75 g.

I. 0,3550 g gaben 11,2 ccm N bei 19° und 757 mm.
0,2666 g gaben 0,3194 g AgBr.
II. 0,6032 g gaben 18,9 ccm N bei 17° und 761 mm.
0,1248 g gaben 0,1504 g AgBr.
III. 0,2698 g gaben 0,3272 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_2$:	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
N	3,94	3,23	3,59	3,61	— %
Br	45,02	55,14	50,98	51,30	51,61 „ .

Bromierung in Ligroinlösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm Ligroin gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Ligroin langsam hinzutropfen gelassen. Nach Zusatz der Bromlösung wurde noch einige Zeit gerührt, abgesaugt, mit Ligroin nachgewaschen und getrocknet. Hellziegelrotes Pulver. Ausbeute 28 g.

I. 0,5070 g gaben 18,2 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,3442 g gaben 0,3441 g AgBr.
II. 0,4894 g gaben 17,5 ccm N bei 17° und 751 mm.
0,4515 g gaben 0,4512 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	4,11	4,10	4,07 %
Br	46,89	42,54	42,53 „ .

Benzyliden-p-toluidin.

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Ligroin gelöst, mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Ligroin hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und getrocknet. Rotgelbes Pulver. Ausbeute 24 g.

I. 0,5431 g gaben 17,8 ccm N bei 17° und 760 mm.
0,2480 g gaben 0,2471 g AgBr.
II. 0,6371 g gaben 21,8 ccm N bei 17° und 762 mm.
0,4321 g gaben 0,4335 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	3,94	3,78	3,96 %
Br	45,02	42,40	42,59 „ .

Bromierung in Eisessiglösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm Eisessig gelöst, mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine

Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Eisessig hinzutropfen gelassen. Nach Beendigung des Zutropfens noch eine halbe Stunde gerührt, abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und getrocknet. Citronengelbes Pulver. Ausbeute 19 g.

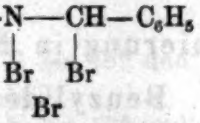
I. 0,6485 g gaben 30,1 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,3689 g gaben 0,3355 g AgBr.
II. 0,2315 g gaben 10,7 ccm N bei 18° und 744 mm.
0,7499 g gaben 0,6855 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	4,11	5,25	5,19 %
Br	46,89	38,70	38,90 „ .

Darstellung von Benzylamin.

Eine Lösung von 140 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser wird mit 106 g Benzaldehyd (1000 MM) versetzt und langsam in kleinen Mengen 70 g Hydroxylaminchlorhydrat (1000 MM) unter fortwährendem Schütteln und Kühlen hinzugefügt. Die Benzaldoximnatriumlösung wird zu 1 Liter aufgefüllt und an einer Bleikathode von 200 qcm Oberfläche und einer Stromstärke von 18 Amp. reduziert, wobei durch Kühlen mit Eis die Temperatur auf 15—20° gehalten wird. Als Anodenflüssigkeit dient 10 prozent. Natronlauge. Anfangs entwickelt sich kaum Wasserstoff; nach 6 Stunden wird die Wasserstoffentwicklung lebhaft, und es scheidet sich eine dicke, schwach gelbe Ölschicht ab. Nun wird der Strom unterbrochen, zur vollständigen Abscheidung des Benzylamins noch eine reichliche Menge Natron in der Flüssigkeit gelöst, mit Äther aufgenommen und aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd benzylcarbaminsaures Benzylamin gefällt. Dieses wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und durch Destillation in Benzylamin und Kohlendioxyd zerlegt. Ausbeute 60 % der berechneten.

Benzylidenbenzylamintribromid,



58,5 g Benzylidenbenzylamin (300 MM) werden in 150 ccm Chloroform gelöst, die Lösung durch Eis gekühlt und langsam

unter Schütteln eine Lösung von 96 g Brom (600 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Schon die ersten Tropfen Bromlösung bewirken die Abscheidung eines ziegelroten, krystallinen Pulvers. Nachdem die gesamte Bromlösung hinzugetropft ist, wird noch eine Zeitlang stehen gelassen, abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ziegelrotes, krystallines Pulver, welches bei 149° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute 75 g, entsprechend 58% der berechneten.

Der Körper läßt sich, wenn schnell gearbeitet wird, unverändert aus Alkohol umkrystallisieren. 4 g Tribromid wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei sofort Lösung mit rotbrauner Farbe eintrat; beim Abkühlen mit Eis schieden sich reichliche Mengen eines ziegelroten Pulvers ab. Schmp. 149°. Ausbeute 3,2 g.

I. 0,1442 g gaben 4,4 ccm N bei 21° und 753 mm.
0,1602 g gaben 0,2078 g AgBr.

II. 0,1662 g gaben 5,0 ccm N bei 22° und 753 mm.
0,2074 g gaben 0,2692 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
N	3,23	3,51	3,45 %
Br	55,14	55,20	55,24 „ .

Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

60 g Benzylidenbenzylamintribromid wurden in 500 ccm absolutem Alkohol suspendiert, durch Eis auf 2° abgekühlt und unter fortwährendem Rühren alkoholisches Ammoniak hinzutropfen gelassen, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur sich auf 2—3° hielt. Das Tribromid ging allmählich mit rotbrauner Farbe in Lösung, bei weiterem Zusatz von alkoholischem Ammoniak trat allmählich unter Abscheidung von Bromammonium Aufhellung ein; mit dem Zutropfen von alkoholischem Ammoniak wurde aufgehört, als die Lösung farblos geworden war.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit $1^1/_2$ Liter Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand zweimal im Vakuum fraktioniert. Bei einem Druck von 16 mm ging der allergrößte

Teil bei 75—77° als farbloses Öl über; der Vorlauf und der Rückstand waren nur ganz geringfügig. Ausbeute 7,5 g. Das Öl roch an Benzaldehyd erinnernd. Um zu sehen, ob tatsächlich dieser Körper vorlag, wurde ein Tropfen mit kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung geschüttelt; das Öl blieb vollkommen unverändert, es trat auch nicht die geringste Spur einer Trübung auf. Eine qualitative Probe zeigte, daß das Öl stickstoffhaltig war; eine quantitative Stickstoffbestimmung deutete auf Benzonitril hin.

I. 0,1982 g gaben 23,0 ccm N bei 19° und 756 mm.
II. 0,2850 g gaben 31,8 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet für C_7H_5N:	Gefunden: I.	II.
N	13,59	13,49	13,55 %.

Um zu sehen, ob tatsächlich dieser Körper vorlag, wurden einige Gramm des Öles mit 20prozent. Kalilauge zum Sieden erhitzt, wobei unter Ammoniakentwicklung allmählich Lösung eintrat; beim Ansäuern fielen reichliche Mengen eines farblosen Niederschlages aus, der den Schmelzpunkt der Benzoesäure zeigte. In dem Öl liegt also Benzonitril vor.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, 50prozent. Kalilauge hinzugefügt, das abgeschiedene farblose Öl mit Äther aufgenommen und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 15 g. Ein Teil wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert; farblose Blättchen, die einen auf Benzylaminchlorhydrat stimmenden Stickstoffwert gaben.

0,2534 g gaben 21,0 ccm N bei 21° und 756 mm.

	Berechnet für $C_7H_{10}NCl$:	Gefunden:
N	9,78	9,58 %.

Der durch Kohlendioxyd erhaltene farblose Körper war also benzylcarbaminsaures Benzylamin.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylidenbenzylamintribromid entstehen mithin nebeneinander Bromwasserstoff, Benzonitril und Benzylamin.

Verhalten der Bromide gegen Jodwasserstoff.

Benzylidenanilindibromid.

Eine abgewogene Menge Substanz wurde mit einem Gemisch von 25 ccm Kaliumjodidlösung (20 g KJ in 50 ccm Wasser) und 25 ccm 2 n-Schwefelsäure übergossen und, da kaum Reaktion eintrat, noch 50 ccm Alkohol hinzugefügt. Das Dibromid ging beim Schütteln allmählich mit brauner Farbe in Lösung. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde die klare, braune Lösung mit Thiosulfatlösung titriert.

1,7530 g verbrauchten 9,3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

Berechnet für 1 N—Br:		Gefunden:
N—Br	23,44	2,73 %.

Versuche unter abgeänderten Bedingungen gaben annähernd dieselben Werte.

Benzylidenanilintribromid.

Eine bestimmte Menge Benzylidenanilintribromid wurde mit einer Mischung von 25 ccm Jodwasserstoffsäure (25 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,50 und 25 ccm Wasser) und 50 ccm Alkohol übergossen; beim Schütteln trat unter Abscheidung von Jod Lösung ein. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde mit Thiosulfatlösung titriert.

1,6520 g verbrauchten 70,9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

Berechnet für 1 N—Br:		Gefunden:
N—Br	18,99	17,16 %.

Benzyliden-p-toluidintribromid.

Es wurde ebenso wie vorher verfahren.

1,6800 g verbrauchten 50,5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

Berechnet für 1 N—Br:		Gefunden:
N—Br	18,38	12,02 %.

Benzylidenbenzylamintribromid.

I. 1,6794 g verbrauchten 81,6 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
II. 1,7398 g verbrauchten 81,6 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
III. 1,7272 g verbrauchten 81,0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

	Berechnet für 1 N—Br:	Gefunden: I.	II.	III.
N—Br	18,38	18,42	18,75	18,74 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

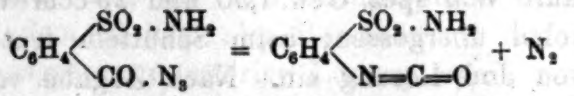
146. Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren;

von

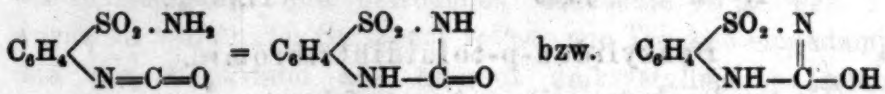
Ernst Schrader.

II. Die Umlagerung des o-Sulfamidobenzoylazids.

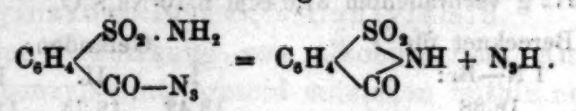
Das o-Sulfamidobenzoylazid, über das kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet wurde[1]), spaltet beim Erwärmen in Lösungsmitteln leicht 1 Mol. Stickstoff ab. Geht der Prozeß in indifferenten Medien, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, vor sich, so sollte nach der Gleichung



o-Sulfamidophenylisocyanat entstehen. Dieses aber ist nicht zu fassen, sondern geht unter Ringschluß und Wanderung des einen Amidowasserstoffatoms entsprechend der Gleichung



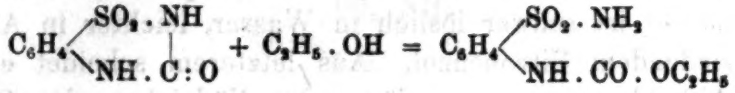
spontan in das o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid über. Dieser Ringschluß geht so schnell von statten, daß beim Kochen des Azids in Alkohol das primär entstehende Isocyanat kein Urethan liefert, sondern auch in diesem Falle ausschließlich die Ringbildung eintritt. Daneben findet in beiden Fällen in geringem Maße eine Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure und Bildung von Saccharin statt:



[1]) Dies. Journ. [2] 95, 312 (1917).

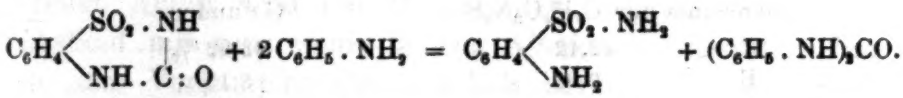
Dieser Vorgang entspricht völlig der Umlagerung von o-Nitrophtalsäuremonoazid in o-Nitroisatosäureanhydrid, die von Curtius und Semper[1]) beschrieben worden ist.

Das o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid ist von großer Beständigkeit. Erst durch längeres Erhitzen mit absolutem Alkohol im Bombenrohr wird es unter Bildung von o-Sulfamidophenylurethan nach der Gleichung



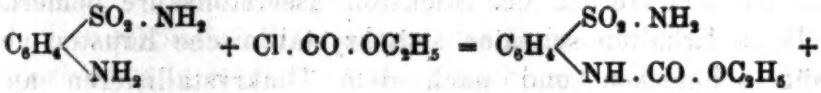
aufgespalten.

Wird es mit Anilin einige Zeit auf Siedetemperatur erhitzt, so wird die CO-Gruppe als Diphenylharnstoff herausgelöst, und es hinterbleibt das bisher noch nicht bekannt gewordene o-Sulfamidoanilin:



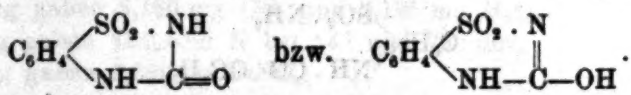
Zur Charakterisierung der neuen Base wurden das Chlorhydrat und die Benzoylverbindung dargestellt.

Erwärmt man o-Sulfamidoanilin mit Chlorkohlensäureäthylester, so wird unter Abspaltung von Salzsäure das eben genannte Urethan gebildet:



Experimentelles.

o-Sulfamido-phenyl-carbaminsäure-anhydrid,



1. 20 g trockenes Sulfamidobenzoylazid werden in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Menge des entweichenden Gases wird nach dem bekannten Verdrängungsverfahren in einem Meßzylinder über Wasser be-

[1]) Ber. 46, 1163 (1913).

stimmt. Nach einstündigem Sieden nimmt das Gasvolumen nicht mehr zu.

Gef. 1900 ccm Gas bei 17° und 750 mm. Auf Normalbedingungen reduziert 1820 ccm. Ber. 1982 ccm.

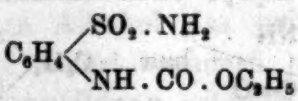
Der Rückstand wird filtriert. Er schmeckt süß, infolge beigemengten Saccharins. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser blieben 10 g. Der Körper krystallisiert in Prismen; er ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol oder siedendem Nitrobenzol. Aus letzterem scheidet er sich beim Abkühlen in feinen, glänzenden Nädelchen ab. Schmp. 287—288°.

0,1563 g gaben 0,2437 g CO_2 und 0,0437 g H_2O.
0,1185 g gaben 14,9 ccm N bei 15,5° und 715 mm.
0,1516 g gaben 0,1807 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_6O_3N_2S$:		Gefunden:
C	42,42	42,52 %
H	3,03	3,13 „
N	14,14	13,74 „
S	16,16	16,38 „ .

2. 3 g o-Sulfamidobenzoylazid werden in 100 ccm absolutem Alkohol eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Es findet lebhafte Stickstoffentwicklung statt, zugleich macht sich der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar. Beim Erkalten scheiden sich krystallinische Krusten ab, die süß schmecken und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmp. 288° des o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrids zeigen. Ausbeute 1,5 g.

o-Sulfamido-phenyl-urethan,



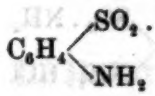
10 g o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid werden mit 100 ccm absolutem Alkohol 9 Stunden lang im Einschlußrohr auf 125° erhitzt. Nach dem Eindampfen der weinroten Lösung hinterbleibt eine Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Nadeln bildet vom Schmelzpunkt 137°.

2,686 mg gaben 0,268 ccm N bei 20° und 764 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4N_2S$:		Gefunden:
N	11,48	11,68 %.

Wird das Anhydrid mit Alkohol im offenen Gefäß erhitzt, so findet keine Veränderung statt.

o-Sulfamido-anilin,



Bringt man 20 g o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid mit 100 g frisch destilliertem Anilin zusammen, so tritt unter spontaner Erwärmung Lösung ein. Die Flüssigkeit wird zwei Stunden lang unter Rückfluß im Sieden erhalten. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt krystallinisch. Das überschüssige Anilin wird mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit ganz wenig heißem Alkohol ausgezogen. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende o-Sulfamidoanilin wird aus Wasser in derben, farblosen Krystallnadeln vom Schmp. 153° erhalten. Es ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform oder Ligroin. Behandlung mit Nitrit in salzsaurer Lösung führt zu einer Diazoverbindung, die mit R-Salz einen leuchtend roten Farbstoff bildet.

Der nach dem Extrahieren des Rohproduktes mit Alkohol hinterbleibende Rückstand zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol den Schmp. 233—234°. Er wurde dadurch und durch den Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat als Diphenylharnstoff erkannt.

Die Analyse des o-Sulfamidoanilins lieferte folgende Zahlen:

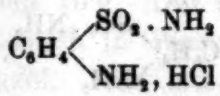
5,268 mg gaben 8,160 mg CO_2 und 2,195 mg H_2O.
0,1757 g gaben 25,3 ccm N bei 14° und 742 mm.
0,2866 g gaben 0,3904 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_8O_2N_2S$:		Gefunden:
C	41,86	42,24 %
H	4,65	4,66 „
N	16,28	16,41 „
S	18,60	18,70 „.

4 g o-Sulfamidoanilin werden mit 10 ccm Chlorkohlensäureäthylester versetzt und kurze Zeit erwärmt. Die bröckelige

Masse wird zur Zersetzung des überschüssigen Esters in Wasser gegossen und der Rückstand aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Der Körper wurde durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem S. 394 beschriebenen Präparat als o-Sulfamidophenylurethan identifiziert.

o-Sulfamido-anilin-chlorhydrat,

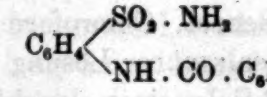


1 g o-Sulfamidoanilin wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ätzkali und Schwefelsäure eingedunstet. Der krystallinische Rückstand kann aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert werden. Das Chlorhydrat schmilzt bei 201°.

0,1896 g gaben 0,1296 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9O_2N_2SCl$:		Gefunden:
Cl	17,02	16,90 %.

Benzoyl-o-sulfamido-anilin,



0,5 g o-Sulfamidoanilin, in etwas Wasser suspendiert, werden mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid geschüttelt. Es bildet sich ein amorpher Kuchen, der nach dem Abpressen und Waschen mit Äther aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln, die bei 198° schmelzen.

0,211[1] g gaben 18,2 ccm N bei 12° und 755 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3N_2S$:		Gefunden:
N	10,14	10,12 %.

Über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen;

von

D. Balarew.

In der Literatur finden wir zwei verschiedene Formulierungen des Gesetzes der multiplen Proportionen (Dalton, 1808), eine ältere und eine neuere. In der letzteren sind die Gesetze der konstanten und der multiplen Proportionen zu einem allgemeinen Gesetz miteinander verbunden. Man nimmt meist an, daß beide Fassungen die zugrunde liegenden Tatsachen richtig wiedergeben. So erwähnen manche Autoren nur die eine Formulierung, während andere beide als gleichberechtigt nebeneinander bringen.[1]) Eine nähere Betrachtung aber zeigt, daß die ältere Formulierung nicht allgemein gültig ist.

Die alte Fassung des Gesetzes der multiplen Proportionen lautet: Verbinden sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen miteinander, so stehen die mit gleich großen Gewichtsmengen des einen Elementes verbundenen Gewichtsmengen des anderen unter sich in einfachen rationalen Verhältnissen.[2]) Zur Erläuterung wird in den Lehrbüchern gewöhnlich die Gewichtszusammensetzung des Wassers und des Wasserstoffsuperoxyds, des Kohlenoxyds und des Kohlendioxyds oder der fünf Oxyde des Stickstoffs angeführt. In diesen Fällen ist nun die alte Formulierung auch völlig zutreffend. Wir werden uns aber vergeblich bemühen, der gleichen Regelmäßigkeit auch in der Gewichtszusammensetzung zahlreicher anderer Verbindungen zu begegnen. Während z. B. in den Kohlenwasserstoffen Methan,

---

[1]) Richter, Lehrbuch der anorganischem Chemie.

[2]) Lehrbücher der anorganischen Chemie von Graham-Otto, Holleman, Mendelejew; Lehrbücher der allgemeinen Chemie von A. Reychler, L. Meyer, Ch. M. Vaedeyeutem; Grundriß der Philosophie der Chemie von Goldstein; Geschichte der Chemie von E. v. Meyer usw.

CH_4, Äthylen, C_2H_4, und Acetylen, C_2H_2, auf je 1 g Wasserstoff 3, 6 und 12 g Kohlenstoff kommen und somit das Gesetz der multiplen Proportionen ohne weiteres erkennbar ist, gilt dies nicht mehr, wenn wir folgende Kohlenwasserstoffe miteinander vergleichen:

Methan, CH_4,	enthält	auf	je	1 g H	3 g C
Äthan, C_2H_6,	„	„	„	1 g H	4 g C
Propan, C_3H_8,	„	„	„	1 g H	$4^1/_2$ g C
Hexan, C_6H_{14},	„	„	„	1 g H	$5^1/_7$ g C
Eicosan, $C_{20}H_{42}$,	„	„	„	1 g H	$5^{15}/_{21}$ g C
Anthracen, $C_{14}H_{10}$,	„	„	„	1 g H	$16^4/_5$ g C.

Die in diesen Kohlenwasserstoffen mit einem Verbindungsgewicht (1 g) Wasserstoff verbundenen Mengen Kohlenstoff verhalten sich zueinander wie 3 : 4 : 4,5 : 5,1428 ... : 5,7142 ... : 16,8. Wir sehen somit, daß die alte Formulierung zwar für eine Reihe von Verbindungen, deren man sich gewöhnlich zum Beweise des Gesetzes der multiplen Proportionen bedient, richtig ist, aber keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Um in allen Fällen zu multiplen Proportionen zu gelangen, müssen wir vielmehr bei der Berechnung von der Annahme ausgehen, daß in den Verbindungen zweier Elemente nicht nur das eine, sondern auch beide Elemente mit ganzen Vielfachen ihrer Verbindungsgewichte enthalten sein können. Dieser Forderung wird durch die neuere Fassung des Gesetzes genügt: Die Mengen der verschiedenen Elemente in der Verbindung stehen entweder direkt im Verhältnis der Verbindungsgewichte oder aber im Verhältnis einfacher Multipla derselben.[1]) Es dürfte sich darum empfehlen, in Zukunft das Gesetz der multiplen Proportionen nur mehr in dieser Formulierung wiederzugeben.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie; Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie; Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.